

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПРИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА.

А.А.Куница, А.Ф. Шестаков

Институт проблем химической физики РАН

С использованием метода функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE и расширенный базис для псевдопотенциала SBK) были локализованы переходные состояния, пост- и предреакционные комплексы для реакций переноса атома водорода от тетрагидрофурана (ТГФ) на растущую цепь теломера $C_4H_7O(C_2F_4)_n$, где n изменялось в интервале от 1 до 3. Во всех случаях структуры переходных состояний (Рис. 1) и энергетические профили реакций оказались близки.

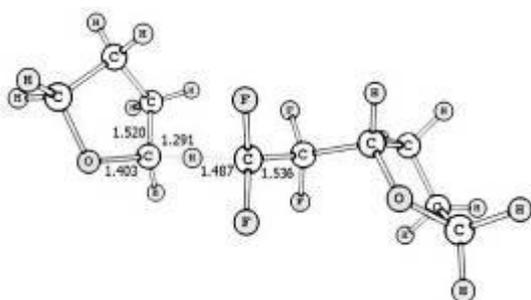


Рис. 1 Переходное состояние для $n=1$

n	E_C	ΔE_A	ΔE
1	-2,49	3,36	-8,36
2	-1,21	2,24	-7,44
3	-1,24	1,94	-7,41

Энергии образования предреакционных комплексов ΔE_C , энергии активации относительно этих комплексов ΔE_A , а также энергии реакции ΔE представлены в таблице в ккал/моль. С учётом экспериментальных молекулярно-массовых распределений были построены ИК-спектры продуктов теломеризации в области волновых чисел C-F колебаний (Рис 2). Ши-

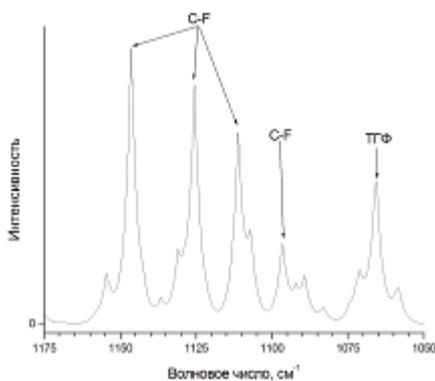


Рис. 2

рина линии поглощения в теоретическом ИК-спектре и положения максимумов хорошо согласуются с экспериментальными характеристиками полученных теломеров ТФЭ в ТГФ, ИК-спектр которых также имеет сложную структуру полосы C-F колебаний в отличие от полосы с двумя максимумами для политетрафторэтилена. Это позволяет выполнить отнесение линий и объяснить структуру полосы поглощения.