

Поступило в редакцию: ноябрь 2015

УДК 547.221+661.977

## Квантово-химический анализ катализированного N,N- диметилформамидом фосгенирования полифторированных спиртов

Рахимов А.И.<sup>1,2.</sup>, Литинский А.О.<sup>1.</sup>, Жуков С.С.<sup>1.</sup>, Бутковская Л.А.<sup>1.</sup>, Рахимова Н.А.<sup>1.</sup>,  
Москва В.В.<sup>3.</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, 400131,  
Волгоград, пр. Ленина, 28  
e-mail: [organic@vstu.ru](mailto:organic@vstu.ru)

<sup>2</sup>Институт химических проблем экологии АЕН РФ (ИХПЭ), 400066, Волгоград, а/  
я 127.Тел.(8442) 38-87-70,  
e-mail: [rakhimov@sprint-v.com.ru](mailto:rakhimov@sprint-v.com.ru)

<sup>3</sup>Московский государственный химико-технологический университет  
им.Менделеева Д.И. , 125047, Москва, Миусская пл.,9,  
e-mail: [organic@distant.ru](mailto:organic@distant.ru)

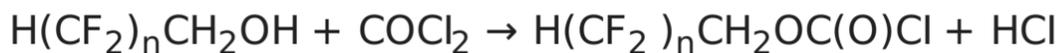
**Аннотация:** Методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP и базисного набора LANL2DZ по программе MOLPRO проведен квантово-химический анализ катализированного N,N-диметилформамидом фосгенирования полифторированных спиртов. Геометрические параметры каждого компонента и равновесная геометрия ассоциатов исходных молекул искались путем минимизации полной энергии. Показано, что роль катализатора состоит в поляризации молекул фосгена и спирта, что способствует протеканию процесса

**Ключевые слова:** полифторированный спирт, фосген, полифторалкил хлорформиат, N,N-диметилформамид, теория функционала плотности (DFT), программа MOLPRO.

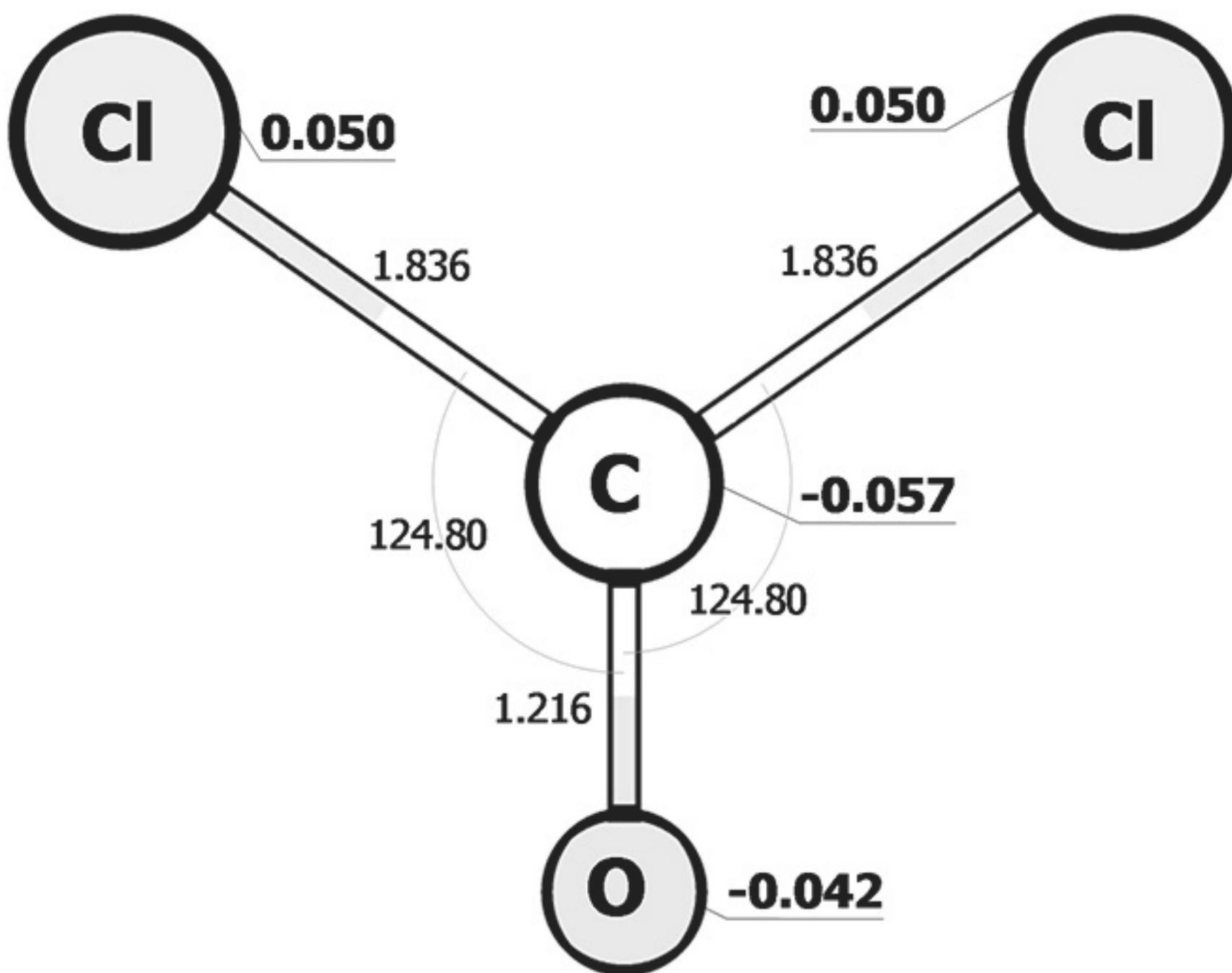
Микродопирование полифторированных фрагментов в макромолекулярные системы позволяет значительно улучшить физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [ 1-11 ] . Одним из методов введения полифторалкокисильных групп в макромолекулярные системы является их допирование путем генерирования полифторалкокси-радикалов из полифторалкилпероксидикарбонатов. Эти инициаторы являются одновременно модификаторами полимерных материалов, повышающими их стойкость к действию сильных окислителей и агрессивных сред, а также снижающими горючесть и

повышающие термостабильность и прочностные характеристики изделий [12,13].

В синтезе полифторалкилпероксидикарбонатов в качестве одного из используется высокотоксичный фосген. Это объясняет необходимость подбора эффективных катализаторов фосгенирования с использованием квантово-химических методов исследования. Из изученных полифторированных спиртов наиболее эффективно фосгенирование катализированное N,N-диметилформамидом (по сравнению с триэтиламинем и пиридином). Реакция идет по схеме



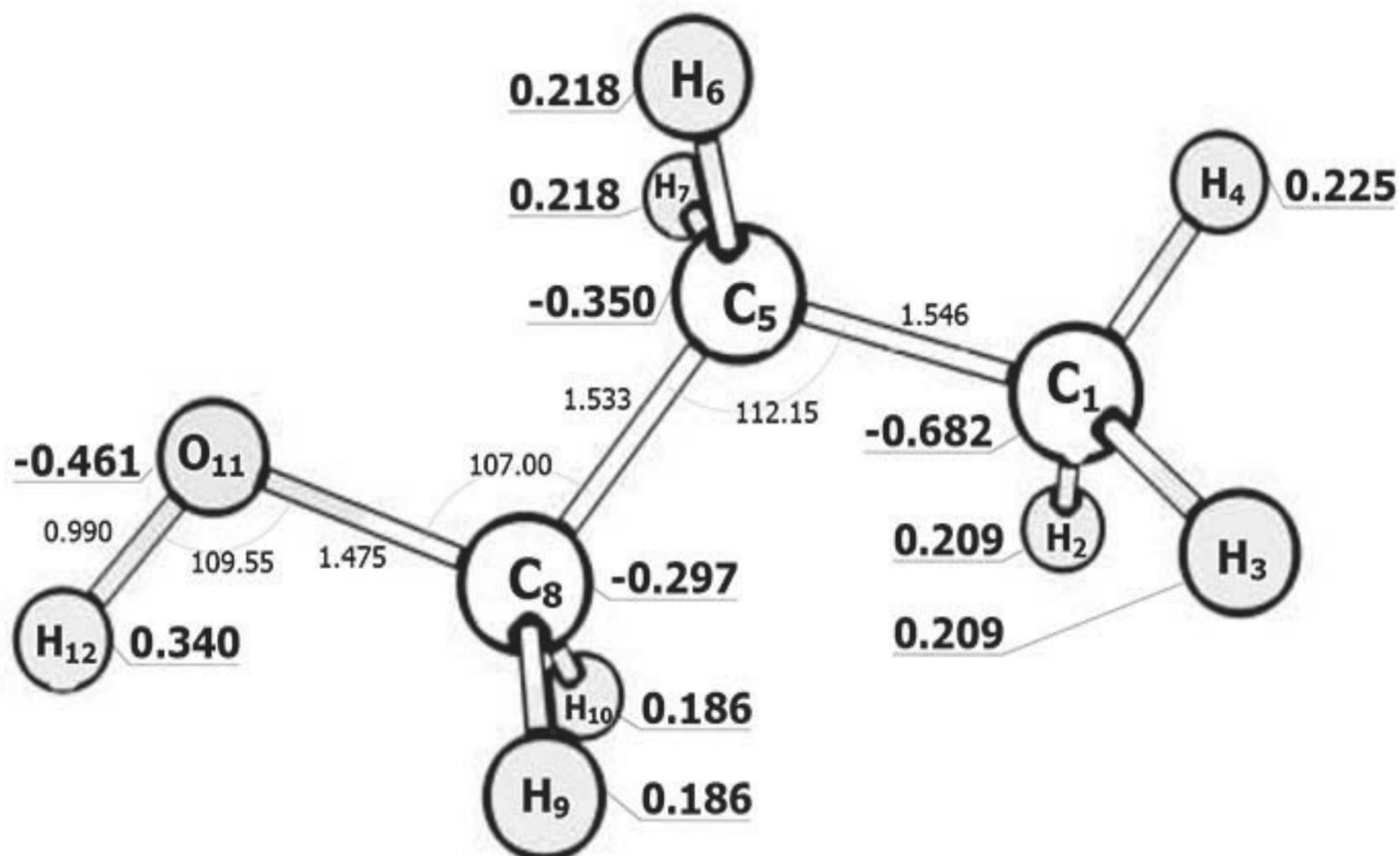
Влияние на эту реакцию структуры исходного фосгена и дифторметиленовых групп в молекуле спирта выясняли сравнением электронных параметров исходных реагентов (фосгена, пропанола,  $\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  и тетрафторпропанола,  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  „ а также продуктов их превращения). На рис1 представлена электронная структура молекулы фосгена.



**Рис.1. Электронная структура фосгена**

Как видно из рис.1, под влиянием электроноакцепторных атомов хлора электронная плотность несколько смещена к атому углерода и равна -0.057. В молекуле пропанола (рис.2) наиболее полярной является гидроксильная группа (-0.461 на

кислороде и 0.340 на водороде).



**Рис.2. Электронная структура 1-пропанола .**

Особенностью электронной структуры молекулы N,N-диметилформаида является высокая полярность N,N-диметиламинной и формальдегидной групп (рис.3). В отличии от пропанола 2.2.3.3-тетрафторпропанол (Рис.4) более полярен (заряды-0.462 на кислороде и 0.366 на водороде гидроксильной группы) .

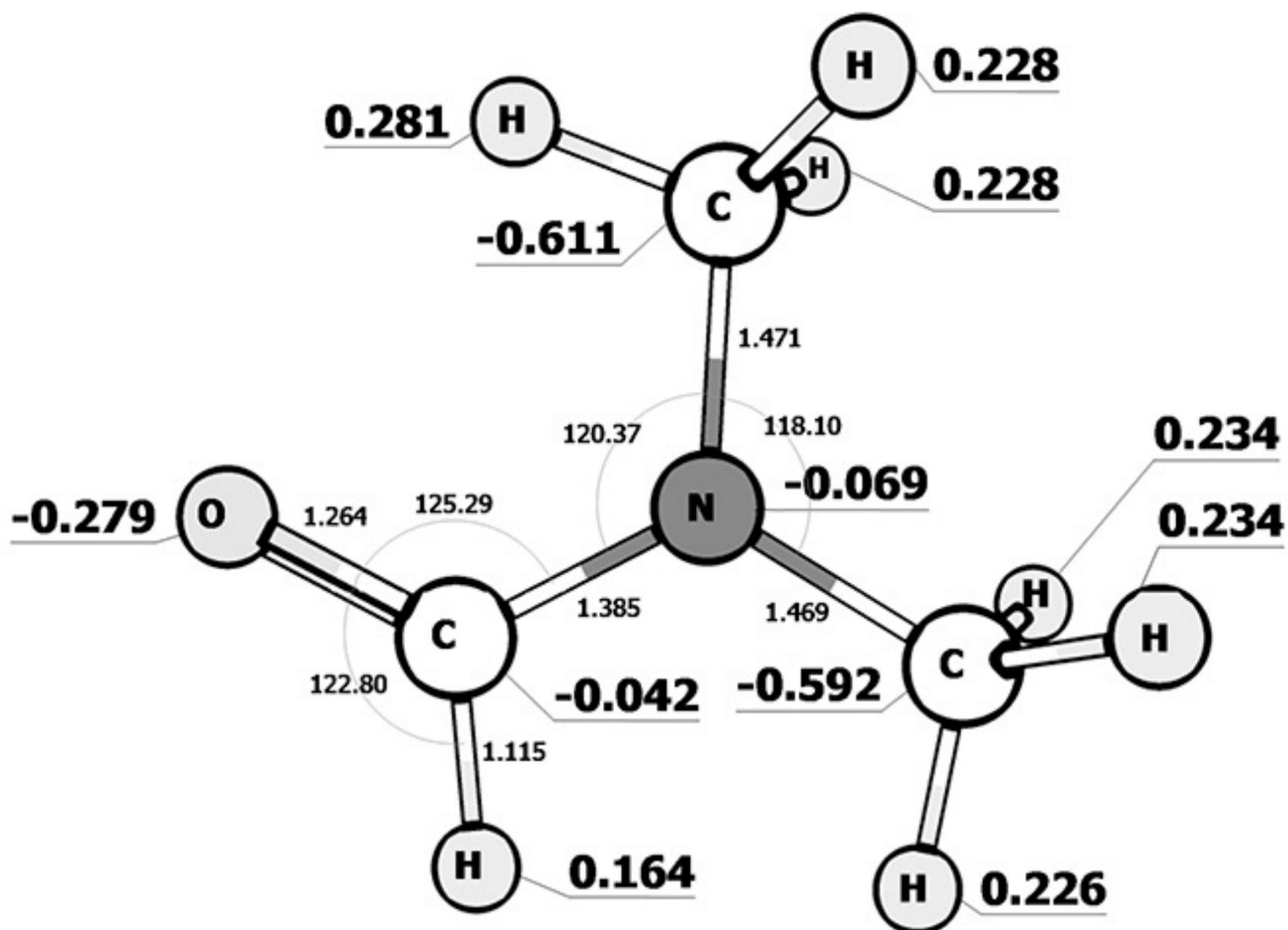
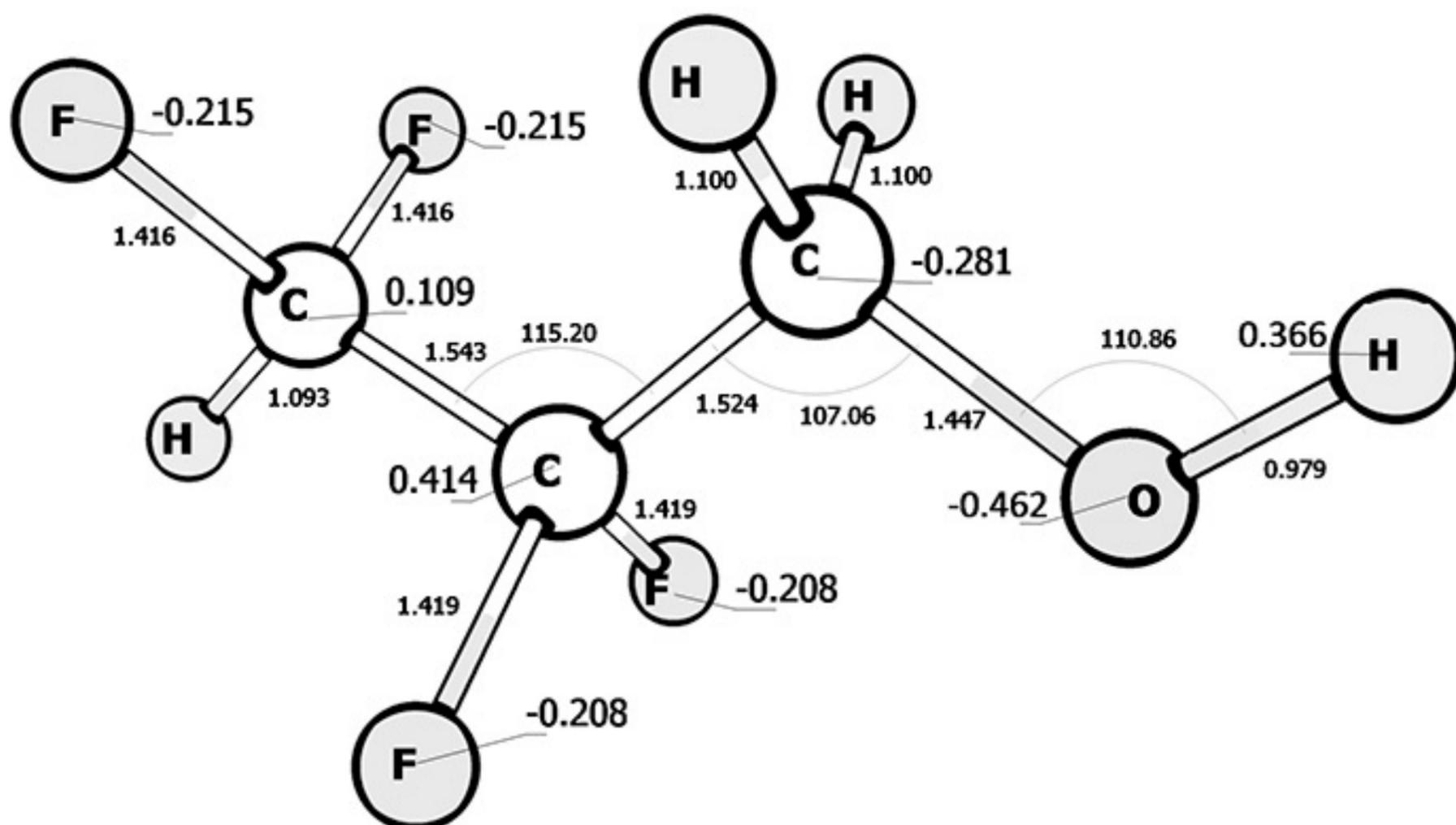
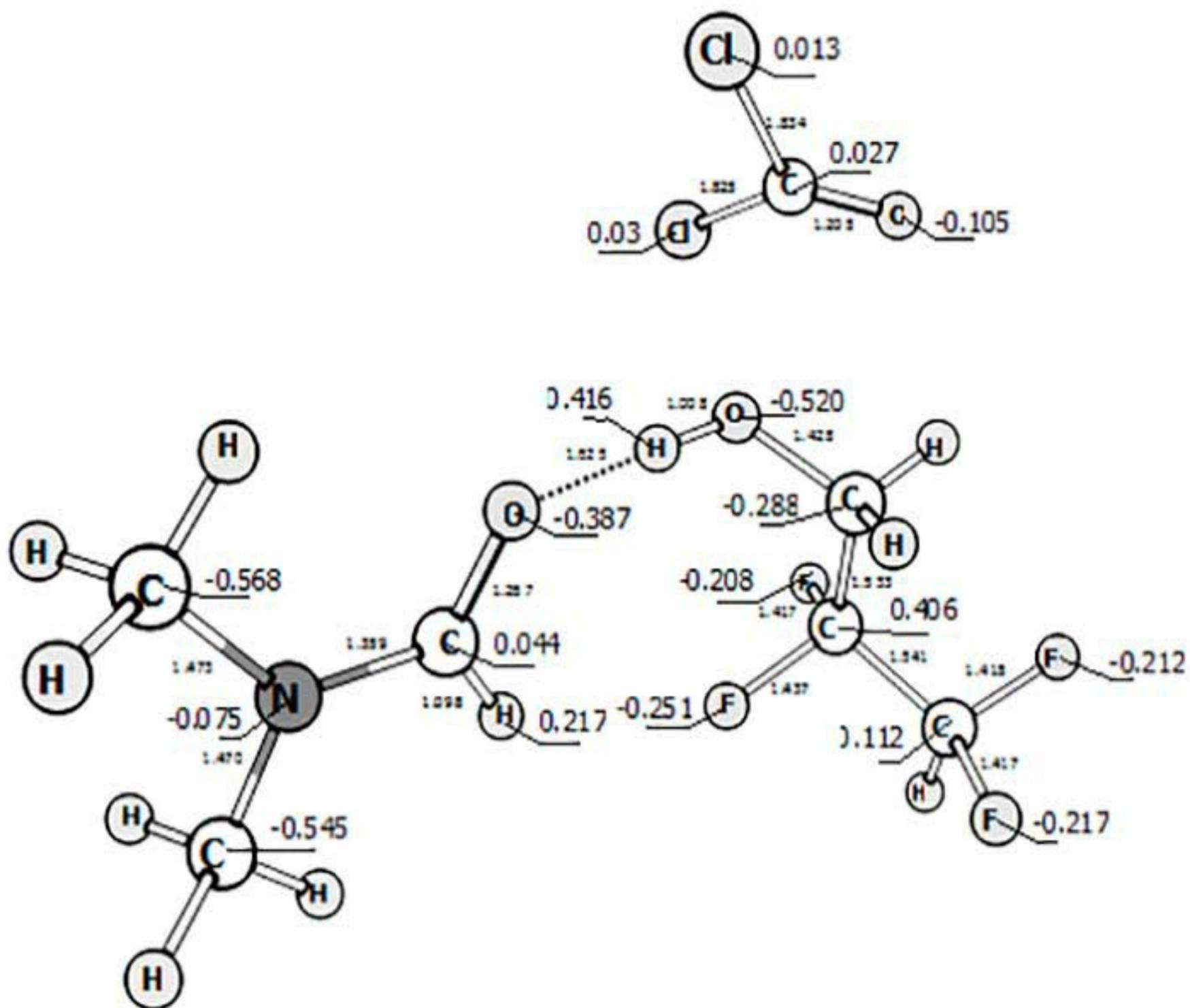


Рис.3. Электронная структура N,N-диметилформаида



**Рис.4. Электронная структура 2.2.3.3- тетрафторпропанола**

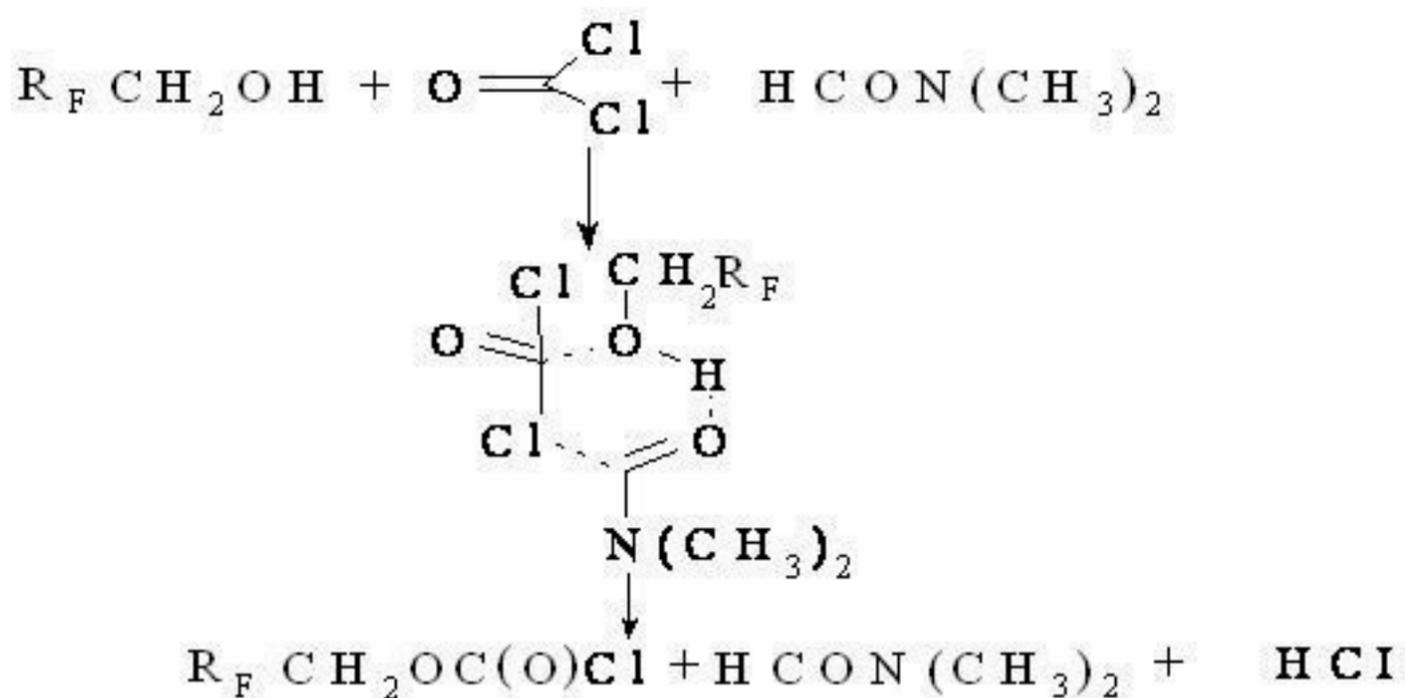
На рис.5 приведено распределение зарядов на стадии подхода молекулы к предреакционному комплексу фосген- 2.2.3.3- тетрафторпропанол и N,N-диметилформамид.



**Рис.5. Распределение зарядов в предреакционном комплексе молекулы 2.2.3.3- тетрафторпропанола и фосгена, катализируемое N,N-диметилформамидом.**

Роль катализатора (N,N-диметилформамида) – участие в поляризации молекул фосгена и спирта , что способствует протеканию реакции. Можно предположить образование переходного состояния, включающего молекулы спирта, фосгена , катализатора с последующим образованием хлорформиата.

Один из вариантов такого взаимодействия можно представить ниже приведенной схемой, включающей шестичленное переходное состояние:



Следует отметить, что энергия образующегося ассоциата меньше суммарной энергии исходных молекул на 1,79 эВ, что составляет 173,11 кДж/моль .

### Выводы

Методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP и базисного набора LANL2DZ по программе MOLPRO проведен квантово-химический анализ катализированного N,N-диметилформамидом фосгенирования полифторированных спиртов и обсуждено влияние введения атомов фтора в молекулу спирта на его реакционную способность.

### Список литературы

1. Рахимов А.И. Методы микродопирования полифторированных фрагментов в макромолекулярные системы. Новые перспективные материалы и технологии их получения .НПМ-2010. Сборник научных трудов 5 Международной конференции.Волгоград. 2010.с.79-80.
2. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений .М. Химия. 1986.271 с.
3. Рахимов А.И., Крюкова Е.Г., Богач Е.В., Сергеев С.А.,Костыря В.И. Патент 2021286. Российская Федерация, МПК С 1 F224. 114/08.1994.
4. Рахимов А.И., Богданова О.С.,Бутковская Л.А. Получение суспензионного поливинилхлорида в присутствии фторсодержащих пероксидикарбонатов. Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов . Сборник научных трудов Волгоградского государственного технического университета. Волгоград .1999. с.78-88.
5. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М. Химия.1979.389 с.
6. Rakhimov Alexander. Initiators for Manufacture of PVC. New York. Nova Science Publishers.2008.181 p.
7. Рахимов А.И., Бутковская Л.А., Бакланов А.В. Синтез полифторсодержащих трет-бутилпероксиалкилкарбонатов . Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов.Волгоград.2008,т.39, №1,с.85.
8. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Особенности термолита ди (полифторалкилперокси)дикарбонатов.Фторные заметки.2012, №3(82).
9. Рубанова Р.А., Андросюк Е.Р., Рахимов А.И. Исследование иницирующей

активности фторзамещенных бензоилпероксидов в процессах структурирования насыщенных эластомеров. – Тезисы докладов. – Волгоград. 1980. 300 с.

10. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Влияние диметиленоксидной группы в полифторалкилпероксидикарбонатах на их деструкцию. Фторные заметки. 2013, №2(87).
11. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Синтез и свойства ди(полифторалкилперокси)дикарбонатов. ЖОХ. 2011, т.81.№5, с.889.
12. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. – М.: Химия, 1986, 236 с.
13. Пасиорек К. Структурирование каучуков. – В кн. Фторопласты./Под ред. Кнунянца И.Л. – М.: Мир, 1975, 240-260 с.
14. Орлов С.И., Чимишкян М.С., Грабарник М.С. Кинетика и механизм фосгенирования алифатических спиртов. ЖОХ. 1983, т.9. №11, с.2266-2271.

*Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. проф. А.И. Рахимовым*