

## Квантово-химическое исследование реакции распада деформированной цепи полиэтилена

© Крисюк<sup>1,2\*</sup> Борис Эдуардович и Мамин<sup>2,3†</sup> Эльдар Алиевич

<sup>1</sup> Лаборатория кинетики термических превращений. Институт проблем химической физики РАН. пр-т Академика Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Московская область. Российская Федерация. Тел.: (905) 503-69-33. E-mail: bkris@mail.ru

<sup>2</sup> Кафедра химии и физики. Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова. Стремянный пер., 36. г. Москва, 117997. Российская Федерация.

<sup>3</sup> Лаборатория физико-химии композиций синтетических и природных полимеров. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Ул. Косыгина, 4. г. Москва, 119334. Россия.

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, реакция распада напряженной макромолекулы, чувствительность константы скорости к деформации.

### Аннотация

Выполнено моделирование реакции термического распада цепи полиэтилена при наличии растягивающей силы, действующей вдоль оси молекулы. Рассмотрена реакция изолированной цепи, в качестве модели которой взята молекула октана. Ранее было показано, что восьми атомов углерода для решения подобной задачи достаточно. Деформацию вводили в задачу фиксируя различные, отличные от равновесной, значения расстояния между концевыми атомами углерода. Зафиксировав таким образом длину молекулы ( $L$ ) выполняли сканирование координаты реакции, в качестве которой использовали длину срединной С-С связи ( $R$ ). То есть, строили сечение поверхности потенциальной энергии реакции при  $L = const$ . Из набора таких сечений при различных  $L$  получали параметры исходных и переходных состояний для реакции свободной молекулы. При этом учитывали, что исходная молекула – синглет, а продукты – два радикала, для чего использовали методику разбиения молекулы на фрагменты, реализованную в GAUSSIAN-09. На основе квантовохимических расчетов методами B3LYP, LC- $\omega$ PBE, MP2, CCSD(T) с использованием базисных наборов 6-31+G\*, 6-31+G\*\* оценена чувствительность к этому действию. Параметр, характеризующий чувствительность реакции к деформации (силе) есть величина удлинения модельной молекулы при образовании переходного состояния. Все методы показали, что распад цепи полиэтилена происходит при удлинении связи на величину порядка 1 Å. Результаты показывают, что во всех случаях для цепей типа полиэтилена имеет место ускорение реакции распада при наличии деформации растяжения. Полученные результаты подтверждают известные данные о характере влияния деформации реакционного центра на энергию активации элементарных процессов. Это видно на примере данных, полученных для разрыва октана, фрагмента полиэтилена. Растяжение изначального фрагмента приближает реагент к переходному состоянию и тем самым уменьшает энергию активации (в данном случае энергию диссоциации активированной связи).