

На правах рукописи

БОРИСЕВИЧ СОФИЯ СТАНИСЛАВОВНА

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ**

02.00.17 – Математическая и квантовая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, followed by a horizontal line.

Уфа – 2006

Работа выполнена на факультете химической технологии Уфимской академии экономики и сервиса

Научный консультант:

доктор химических наук, доцент
Янборисов Валерий Марсович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Прочухан Юрий Анатольевич

доктор химических наук, профессор
Кантор Евгений Абрамович

Ведущая организация:

Институт химической физики им.
Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится 19 октября 2006 г. в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Башкирском государственном университете: 450074, Уфа, Фрунзе, 32 химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Башкирского государственного университета.

Автореферат разослан 19 сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Хурсан С.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида занимают одно из ведущих мест среди промышленных крупнотоннажных полимеров. Рынок ПВХ занимает III место в мировом рейтинге потребления пластиков (17%). На основе поливинилхлорида производят порядка 3-4 тыс. материалов и изделий (жестких, полумягких и пластифицированных), которые широко используются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту. В 2001 году фирма «Plastics Molding» представила грандиозный проект «ПВХ для жизни», разработанный с целью показать огромные неиспользуемые возможности ПВХ для изготовления предметов интерьера (вазы, лампы и др.) Таким образом, поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида останутся наиболее широко используемыми полимерными материалами на много лет.

Однако этот уникальный полимер обладает существенным недостатком – аномально низкой термостабильностью, затрудняющей его переработку, которая обычно проводится при 150 – 250 °С. Несмотря на многолетнюю работу российских и зарубежных исследователей причины этого недостатка пока еще не выяснены, и процесс термического разложения ПВХ продолжает быть одной из давних проблем в химии высокомолекулярных соединений, до сих пор активно обсуждаемых в печати. При этом актуальным остается вопрос изучения механизма деструкции поливинилхлорида в массе при чисто термическом воздействии. Именно понимание тонкостей механизма термодеструкции полимера может решить проблему его стабилизации. На основании данных, полученных при изучении механизмов реакций, протекающих в процессе деструкции поливинилхлорида, может быть предсказано качественное (ускорение или замедление) и/или количественное влияние различных веществ на время эксплуатации изделий из ПВХ.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России на 2004-2008 гг.» по теме: «Использование потенциала ведущих научных центров страны для стажировки молодых исследователей, аспирантов и докторантов высших учебных заведений» в ведущей школе академика РАН Монакова Ю. Б. (грант НШ №728.2003.3).

Цель работы

Работа посвящена развитию и углублению теоретических представлений о процессе термического дегидрохлорирования ПВХ в массе:

- определению механизма и скорости элиминирования HCl из нормальных винилхлоридных звеньев, β-хлораллильных и карбонилаллилхлоридных группировок и полиенилхлоридных последовательностей;
- выявлению роли реакций 1,3-миграции атома хлора в хлоралкеновых и полиенилхлоридных структурах ПВХ при дегидрохлорировании полимера;

- установлению степени влияния хлористого водорода на реакции дегидрохлорирования различных структур в макромолекулах ПВХ.

Научная новизна

С целью определения приоритетности того или иного механизма рассчитаны термодинамические параметры и определены константы скорости реакций дегидрохлорирования низкомолекулярных соединений, имитирующих нормальные винилхлоридные звенья, β -хлораллильные и карбонилаллилхлоридные группировки и полиенилхлоридные последовательности в рамках молекулярного и радикального механизма. Установлена причина автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ, заключающаяся в том, что HCl катализирует реакции отщепления хлористого водорода от структур макромолекул, содержащих одну или более C=C двойных связей, и не влияет на дегидрохлорирование нормальных винилхлоридных звеньев. Выявлено, что внутримолекулярные 1,3-миграции атома хлора могут происходить при термической деструкции поливинилхлорида, но при этом они не будут оказывать значительного влияния на этот процесс в целом. Впервые с помощью квантово-химических методов расчета исследован бирадикальный механизм дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей и рассмотрены реакции элиминирования HCl из карбонилаллилхлоридных группировок.

Апробация работы

Результаты работы доложены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2005» (Москва, 2005), VII Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 2005» (Нижнекамск, 2005), XVI Российской научной молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006), III Региональной студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий» (Уфа, 2006).

Публикации

По результатам работы опубликованы 5 статей в зарубежных и российских изданиях и тезисы 4 докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методики расчетов, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (89 ссылок). Диссертация изложена на 90 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц и 11 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре описаны условия и особенности протекания процесса термического дегидрохлорирования поливинилхлорида в рамках молекулярного, радикального и ионного механизмов. Выяснено, что, несмотря на достаточно подробное теоретическое и экспериментальное исследование молекулярного механизма, до сих пор не ясно, по какому механизму дегидрохлорируются β -хлораллильные, карбонилаллилхлоридные и полиенилхлоридные группировки. Как влияет хлористый водород на стадии дегидрохлорирования ПВХ и действительно ли имеет место 1,3-миграция атома хлора в процесс деструкции?

В процессе дегидрохлорирования полимера образование радикалов путем разрыва C-Cl связи маловероятно. Конечно, радикальный распад полимера возможен в присутствии радикалов, которые, например, образовались из остатков инициатора радикальной полимеризации ПВХ. Как альтернатива радикальному механизму в литературе рассматривается принципиально новый автокаталитический бирадикальный механизм дегидрохлорирования полиеновых фрагментов. Формирование бирадикалов из полиеновых последовательностей путем внутримолекулярного переноса электрона в комплексе полиенового фрагмента с HCl экспериментально не подтверждается, но и не опровергается.

Согласно литературным данным ионный механизм дегидрохлорирования поливинилхлорида реализуется только в полярных растворителях.

В литературных источниках обсуждаются экспериментальные и теоретические исследования реакций дегидрохлорирования низкомолекулярных соединений, имитирующих различные участки макромолекулы ПВХ. Исследователи обычно оперируют значениями энергии активации. Однако отсутствует компенсационный эффект, который проявляется при согласованном изменении энергии активации и пред-экспоненциального множителя. Поэтому необходимо рассчитывать и сравнивать именно константы скорости реакции.

По результатам критического анализа литературы, посвященной проблеме деструкции поливинилхлорида, в данной работе с помощью квантово-химической теории исследованы молекулярный и бирадикальный механизмы дегидрохлорирования. В работе не рассматривается свободно-радикальный механизм, так как доказано, что данный механизм реализуется только при высоких температурах и в присутствии источников макрорадикалов, так как образование макрорадикалов в самом полимере при термической деструкции в массе скорее всего не происходит. Ионный механизм также исключен из анализа, вследствие невозможности образования лабильных карбокатионов в условиях отсутствия полярных растворителей.

Экспериментально было обнаружено автокаталитическое влияние хлористого водорода на процесс разложения ПВХ в условиях, когда не удается эффективно удалить выделяющийся в ходе процесса HCl. Однако какую именно стадию процесса катализирует хлористый водород: дегидрохлорирование нормальных винилхлоридных звеньев, β -хлораллильных, карбонилаллилхлоридных группировок и/или полиенилхлоридных последовательностей до сих пор остается не ясно.

2. ВЫБОР МЕТОДА РАСЧЕТА

Для исследования реакций дегидрохлорирования низкомолекулярных аналогов участков макромолекулы полимера необходимо определить метод расчета. Основные условия, которым должен удовлетворять используемый метод, следующие: во-первых, результаты, полученные с помощью выбранного метода должны хорошо согласовываться с экспериментальными данными; во-вторых, затраты компьютерного времени должны быть разумными. Реакцию отщепления хлористого водорода от 1-хлорпропана и 2-хлорбутана исследовали с помощью пакета квантово-химических программ AMPAC и GAMESS v 6.4. Используя различные методы расчета, нашли геометрию переходного состояния и рассчитали активационные параметры, а также константы скорости реакции при 448 К. Относительную погрешность вычисляли относительно экспериментального значения свободной энергии активации. Время расчета для наименьшей модельной молекулы 1-хлорпропана колеблется от нескольких секунд до нескольких минут. Исключение составляет MP2/6-31G(3d, 3p). Расчет переходного состояния реакции дегидрохлорирования 1-хлорпропана данным методом занял более двух часов.

В результате выбрали AM1, RHF/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d) как наиболее удачные методы. Время расчета этими методами колеблется от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от сложности объекта. Полученные результаты достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными (табл. 1).

Таблица 1.

Активационные параметры (кДж/моль) реакции дегидрохлорирования 1-хлорпропана и 2-хлорбутана с образованием *транс*-2-бутена (448 К).

Соединение	1-хлорпропан			2-хлорбутан		
Метод расчета*	E _a	ΔG*	отн. погр.	E _a	ΔG*	отн. погр.
AM1	251,3	246,5	9%	234,7	228,4	19%
RHF/3-21G(d)	269,8	260,3	15%	236,1	224,1	14%
RHF/6-31G(d)	264,6	254,2	12%	227,4	212,5	8%
RHF/6-31G(d, p)	257,5	247,2	9%	219,6	206,5	6%
RHF/6-31G(2d)	256,5	246,6	9%	220,7	208,0	6%
RHF/6-31G(2d, p)	251,4	241,4	7%	-	-	-
MP2/6-31G(d)	279,6	270,1	19%	257,9	247,0	25%
MP2/6-31G(d, p)	274,9	265,8	17%	-	-	-
MP2/6-31G(3d, 3p)	250,7	242,7	7%	-	-	-
B3LYP/6-31G(d)	227,5	218,1	4%	199,5	188,5	3%
B3LYP/6-31G(2d)	223,6	214,2	5%	-	-	-
Литературные	231,2	226,4	-	207,2	195,2	-
данные	230,8	225,9	-	208,5	202,6	-

AM1 – полуэмпирический метод расчета; неэмпирические методы: RHF – ограниченный метод Хартри-Фока; MP2 – метод с применением теории возмущений Меллера-Плессе II порядка и B3LYP – метод функционала плотности.

Используя выбранные методы расчета, исследовали реакции дегидрохлорирования других молекул, имитирующих нормальное винилхлоридное звено и β -хлораллильную группировку макромолекулы ПВХ (табл. 2).

Таблица 2.

Значения свободной энергии активации (кДж/моль) реакции дегидрохлорирования низкомолекулярных соединений, имитирующих нормальные винилхлоридные звенья и β -хлораллильные группировки.

Соединение	AM1	отн. погр.	RHF/ 6-31G(d)	отн. погр.	B3LYP/ 6-31G(d)	отн. погр.	Литературные данные
2,4-дихлорпентан	223,8	10%	211,2	6%	187,5	5%	199,0
2,4-дихлоргексан	224,0	16%	212,5	10%	187,3	3%	192,5
4-хлор-2-пентен	227,6	60%	180,0	27%	138,2	2%	141,5
4-хлор-2-гексен	221,0	58%	174,8	24%	142,3	2%	140,0

Согласно полученным результатам (табл. 2) выбор был сделан в пользу неэмпирического DFT метода расчета B3LYP с базисным набором 6-31G(d). Относительная погрешность расчета свободной энергии активации с помощью выбранного метода составляет всего 2-5%.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

Дегидрохлорирование хлоралканов

Вторичные хлоралканы выбраны в качестве объектов, моделирующих нормальное винилхлоридное звено макромолекулы ПВХ. Отщепление хлористого водорода из хлоралканов в рамках молекулярного механизма протекает через согласованное четырехцентровое переходное состояние с высоко поляризованными C-Cl и C-H связями.

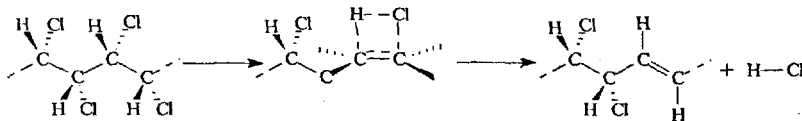


Схема 1. Спонтанное 1,2-син-элиминирование HCl.

С помощью выбранного метода расчета исследовали реакции элиминирования HCl из D,l-2,4-дихлорпентана, *meso*-2,4-дихлорпентана, 2S,4R-дихлоргексана, 3S,5R-дихлоргептана и 3R,5S,7S-трихлордекана. При расчетах термодинамических параметров учитывали возможность конформационных вращений в молекуле при образовании переходного состояния. Например, при дегидрохлорировании 2-хлорбутана может образоваться либо *транс*-, либо *цис*-изомер 2-бутена (рис. 1). При этом *транс*-форма 2-бутена образуется почти в 2 раза быстрее, чем *цис*-форма.

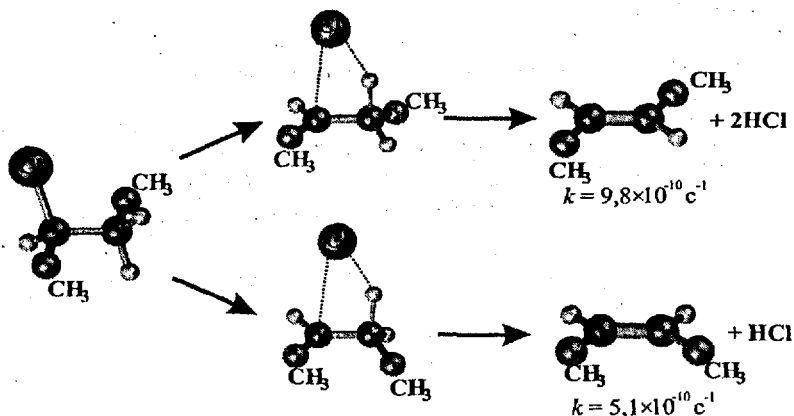


Рис. 1. Спонтанное дегидрохлорирование 2-хлорбутана.

В присутствии хлористого водорода дегидрохлорирование хлоралканов протекает через согласованное переходное состояние с обменом атомов водорода и хлора между молекулой HCl и хлоралкана (рис. 2). При этом также могут образовываться различные конформеры и изомеры продуктов.

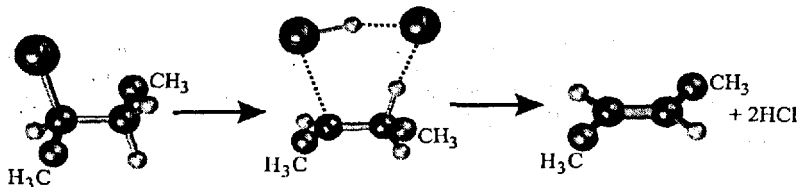


Рис. 2. Дегидрохлорирование 2-хлорбутана в присутствии молекулы HCl с образованием *транс*-2-бутена.

При расчете значений эффективной свободной энергии активации и эффективной константы скорости дегидрохлорирования низкомолекулярных аналогов участков макромолекулы нормального строения учитывали статистическое распределение Больцмана для активированных комплексов (табл. 3).

Все рассмотренные хлоралканы дегидрохлорируются практически с одинаковой скоростью. При этом значения константы скорости реакции элиминирования HCl из D,I- и *mezo*-2,4-дихлорпентана практически равны. Таким образом, скорее всего, тактичность участков макромолекулы нормального строения не влияет на скорость дегидрохлорирования полимера. Присутствие хлористого водорода в зоне реакции оказывает ничтожно малое влияние на скорость дегидрохлорирования.

Таблица 3

Эффективные значения свободной энергии активации (кДж/моль) и константы скорости (с^{-1}) реакции (448 К) дегидрохлорирования хлоралканов.

Соединение	Спонтанное дегидрохлорирование		Дегидрохлорирование в присутствии HCl	
	$\Delta G^*_{\text{эф}}$	$k_{\text{эф}}$	$\Delta G^*_{\text{эф}}$	$k_{\text{эф}}$
2-хлорбутан	186,9	$1,5 \times 10^{-9}$	185,2	$2,4 \times 10^{-9}$
D,l-2,4-дихлорпентан	187,3	$1,4 \times 10^{-9}$	190,0	$6,5 \times 10^{-10}$
mezo-2,4-дихлорпентан	186,9	$1,5 \times 10^{-9}$	189,2	$8,1 \times 10^{-10}$
2S,4R-дихлоогексан	187,5	$1,3 \times 10^{-9}$	-	-
3S,5R-дихлоргептан	185,9	$2,0 \times 10^{-9}$	189,0	$8,6 \times 10^{-10}$
3R,5S,7S-трихлордекан	186,1	$1,9 \times 10^{-9}$	-	-
Литературные данные *	188,1	$1,1 \times 10^{-9}$	-	-

* - среднее значение

Поэтому можно считать, что при термическом разложении поливинилхлорида одновременно могут протекать практически с равной скоростью обе реакции дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев: спонтанная и дегидрохлорирование в присутствии хлористого водорода. Последняя реакция протекает, скорее всего, с обменом атомов водорода и хлора между молекулой HCl и участком макромолекулы, с которого происходит удаление хлористого водорода. При этом образование *транс*-формы β -хлораллильной группировки происходит примерно в 2-3 раза быстрее, чем образование *цис*-формы.

Дегидрохлорирование хлоралкенов

Хлоралкены рассматривали как низкомолекулярные аналоги β -хлораллильных участков макромолекул ПВХ. Исследовали реакции дегидрохлорирования 4-хлор-2-пентена, 4-хлор-2-гексена и 5-хлор-3-гептена. Как *транс*- так и *цис*-изомеры хлоралкенов отщепляют хлористый водород в рамках четырехцентрового переходного состояния, изображенного на схеме 1. Если в зоне реакции присутствует молекула хлористого водорода, то она образует с молекулой хлоралкена согласованный активированный комплекс, аналогичный комплексу изображенному на рис. 2. Однако *цис*-формы также могут дегидрохлорироваться и через шестицентровое переходное состояние по схеме 2.

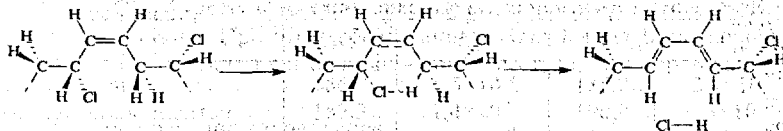


Схема 2. Спонтанное 1,4-*цис*-элиминирование HCl.

При этом образуются активированные комплексы следующего строения (рис. 3).

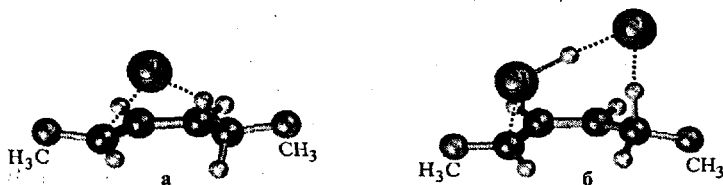


Рис. 3. Переходные состояния реакции дегидрохлорирования хлоралкенов в рамках шестицентрового механизма: а — спонтанное элиминирование, б — в присутствии HCl.

Значение $k_{\text{эф}}$ (табл. 4) реакции элиминирования HCl из 4-хлор-2-пентена завышено, независимо от механизма дегидрохлорирования и от изомера реагента. Это явление можно назвать красивым эффектом, очевидно, возникающим вследствие замены продолжения макроцепи метильной группой. При дегидрохлорировании такого соединения образуется концевая двойная C=C связь. Краевой эффект устраняется путем замены метильной группы на этильную. В дальнейшем 4-хлор-2-пентен, как модель β -хлораллальной группировки, не рассматривали.

При условии отсутствия в зоне реакции молекулы HCl *цис*-хлоралкены дегидрохлорируются в рамках четырехцентрового механизма почти в три раза медленнее, чем *транс*-изомеры. Однако элиминирование HCl из *цис*-изомеров хлоралкенов через шестицентровое переходное состояние протекает намного быстрее, чем через четырехцентровый активированный комплекс (табл. 4). Присутствие хлористого водорода на порядок ускоряет дегидрохлорирование *транс*- и *цис*-изомеров хлоралкенов в рамках четырехцентрового механизма, но замедляет (более чем на два порядка) дегидрохлорирование в рамках шестицентрового переходного состояния.

Таблица 4

Эффективная константа скорости (с^{-1}) реакции дегидрохлорирования хлоралкенов (448 К).

Реакция Соединение	Спонтанное отщепление HCl		Каталитическое отщепление HCl	
	1,2-син	1,4-цис	1,2-син	1,4-цис
<i>транс</i> -4-хлор-2-пентен	$7,2 \times 10^{-4}$	-	$4,2 \times 10^{-3}$	-
<i>цис</i> -4-хлор-2-пентен	$6,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
<i>транс</i> -4-хлор-2-гексен	$2,4 \times 10^{-5}$	-	$4,2 \times 10^{-4}$	-
<i>цис</i> -4-хлор-2-гексен	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$
<i>транс</i> -5-хлор-3-гептен	$2,4 \times 10^{-5}$	-	$4,6 \times 10^{-4}$	-
<i>цис</i> -5-хлор-3-гептен	$5,7 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$
Литературные данные *	$2,8 \times 10^{-5}$	-	-	-

* - среднее значение

При элиминировании HCl из хлоралканов *транс*-хлоралкены образуются быстрее, чем *цис*. Ранее полагали, что в процессе дегидрохлорирования *транс*-формы хлоралкенов могут превратиться в *цис*- посредством внутримолекулярной 1,3-миграции атома хлора в хлоралкене. Формирование *цис*-изомеров должно гарантировать, что отщепление хлористого водорода из хлоралкенов будет протекать через шестичленное переходное состояние. Исходя из этого, подробно исследовали процесс дегидрохлорирования *транс*-4-хлор-2-гексена (1), который включает в себя следующие реакции (схема 3): дегидрохлорирование через четырехцентровое переходное состояние 1 с образованием *транс*-*транс*-2,4-пентадиена (2); обратимую внутримолекулярную 1,3-миграцию атома хлора в 1 с формированием *транс*-2-хлор-3-гексена (3) и/или *цис*-2-хлор-3-гексена (4); последующее 1,2-*син*-элиминирование HCl из 3 с образованием диена 5; 1,4-*цис*-отщепление HCl из 4 с формированием 6 и/или 1,2-элиминирование с образованием 7 (схема 3). При этом 6 и 2 – это одно и то же соединение в разных конформациях.

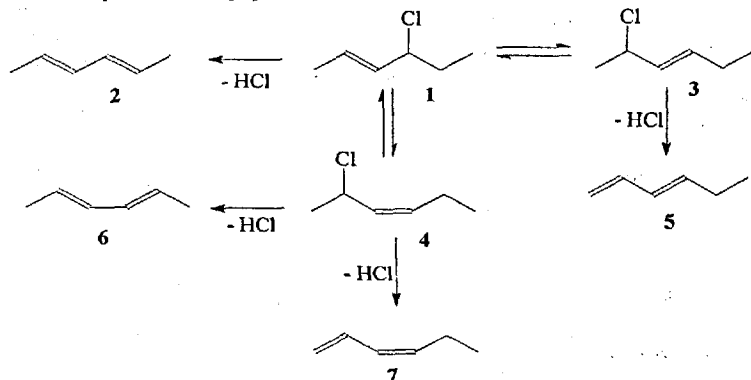


Схема 3. Реакции, возможные при нагревании *транс*-4-хлор-2-гексена.

Сигматропная 1,3-миграция атома хлора представляет собой внутримолекулярное перемещение σ -связи, к которой присоединена одна π -система, в новое положение, отделенное от исходного двумя атомами:

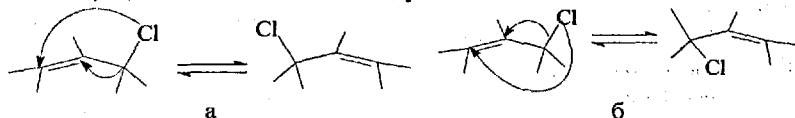


Схема 4. Сигматропные 1,3-миграции атома хлора: а – супраповерхностная, б – антаповерхностная.

Различают два вида миграции: супраповерхностная (схема 4, а), в процессе которой мигрирующий атом находится все время на одной и той же стороне π -системы, и антаповерхностная (схема 4, б), при которой мигрирующий атом

переходит с верхней стороны углеродного конца молекулы на нижнюю сторону другого конца молекулы. При супраповерхностной 1,3-миграции в *транс*-4-хлор-2-гексене образуется *транс*-*sc*(-)-2-хлор-3-гексен, а при антараповерхностной миграции – *транс*-*sc*(+)-2-хлор-3-гексен.

В присутствии молекулы хлористого водорода мигрирующий атом хлора вместе с HCl будет все время находиться над π -системой, так как сопротивление углеродного скелета не позволит ему переместиться на нижнюю сторону молекулы. Поэтому такого рода миграцию следует отнести к супраповерхностному сдвигу.

Результаты расчетов показали, что антараповерхностный 1,3-сдвиг атома хлора в **1** с образованием **3** протекает на два порядка медленнее, чем аналогичная супраповерхностная 1,3-миграция (табл. 5). Учитывая этот факт, антараповерхностный 1,3-сдвиг атома хлора в **1** с образованием **4** не рассматривали, считая его очень маловероятным.

При супраповерхностном 1,3-сдвиге в отсутствие молекулы HCl *цис*-структуры (**4**) образуются в десятки раз медленнее, чем *транс*- (**3**); и в десять раз медленнее – в присутствии HCl. При этом хлористый водород явно ускоряет реакции 1,3-сдвигов. Также необходимо отметить, что обратные реакции 1,3-миграции атома хлора протекают в несколько раз медленнее, чем прямые реакции. Однако в любом случае внутримолекулярная миграция атома хлора протекает в несколько раз быстрее, чем дегидрохлорирование в рамках четырехцентрового механизма (табл. 5).

Таблица 5
Эффективные константы скорости реакций (k , с^{-1}), протекающих при нагревании *транс*-4-хлор-2-гексена (448 К).

Вид реакции	Спонтанная реакция		Каталитическая реакция		Реакция по схеме 3
	Прямая реакция	Обратная реакция	Прямая реакция	Обратная реакция	
Антараповерхностная миграция	$5,8 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-6}$	-	-	$1 \rightarrow 3^a$
Супраповерхностная миграция	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$1 \rightarrow 3$
	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1 \rightarrow 4$
1,2-Дегидрохлорирование ^b по четырехцентровому механизму	$2,4 \times 10^{-5}$	0	$4,2 \times 10^{-4}$	0	$1 \rightarrow 2$
	$2,3 \times 10^{-5}$	0	$3,9 \times 10^{-4}$	0	$3 \rightarrow 5$
	$2,9 \times 10^{-5}$	0	$1,9 \times 10^{-4}$	0	$4 \rightarrow 7$
1,4-Дегидрохлорирование ^b по шестицентровому механизму	$2,0 \times 10^{-2}$	0	$7,2 \times 10^{-5}$	0	$4 \rightarrow 6$

а) - при антараповерхностной 1,3-миграции атома хлора образуется *транс*-4-хлор-2-гексен (*sc*+);

б) - считается, что присоединение молекулы хлористого водорода к двойной C=C связи не происходит.

Для оценки влияния сигматропного 1,3-сдвига атома хлора на дегидрохлорирование *транс*-4-хлор-2-гексена с использованием констант скоростей реакций (табл. 5) смоделировали кинетические кривые накопления хлористого водорода (рис. 4): во-первых, с участием всех реакций, изображенных на схеме 3; во-вторых, с учетом только одной реакции дегидрохлорирования (схема 3, реакция 1→2) в предположении, что 1,3-сдвиг вообще не происходит.

В процессе спонтанного дегидрохлорирования с учетом протекания сигматропного 1,3-сдвига хлористый водород накапливается незначительно быстрее, чем в результате одной реакции 1→2 (рис. 4, кривые 1,2). Это объясняется тем, что соединение 4 накапливается медленнее по реакции 1→4, чем 2 и 3, и очень быстро расходуется по реакции 4→6. Если же в зоне реакции присутствует хлористый водород, то последняя реакция протекает медленнее остальных (схема 3, табл. 5)), и кривые накопления хлористого водорода для комплексов реакций по схеме 3 и самого дегидрохлорирования *транс*-4-хлор-2-гексена почти одинаковы (рис.4, кривые 3, 4). Таким образом, реакция 1,3-сдвига атома хлора в этом случае также не должна влиять на процесс дегидрохлорирования.

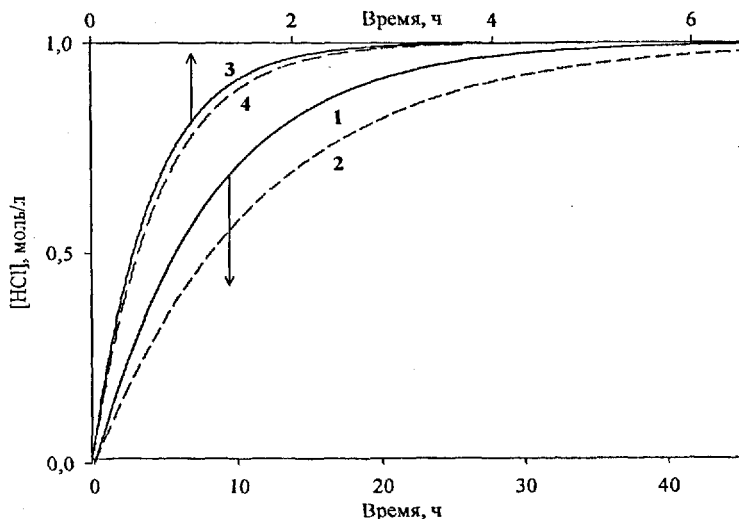


Рис. 4. Моделирование выхода хлористого водорода (448 К) при спонтанном дегидрохлорировании (1, 2) и при дегидрохлорировании под влиянием HCl (3, 4) *транс*-4-хлор-2-гексена: 1,3 — весь комплекс реакций по схеме 2; 2,4 — только 1,2-дегидрохлорирование хлоралкена в рамках четырехцентрового пере-

ходного состояния. Начальная концентрация *транс*-4-хлор-2-гексена равна 1 моль/л.

Брутто-константа скорости выделения HCl в точке 50% конверсии (рис. 4) равна $\sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в присутствии HCl и $\sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при спонтанной реакции. Ранее в литературе отмечалось, что константа скорости дегидрохлорирования β -хлораллильных группировок при термической деструкции ПВХ в тех же условиях (в массе, вакуум, 448 К) оценивалась как $10^{-4} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы: во-первых, дегидрохлорирование β -хлораллильных группировок протекает значительно быстрее, чем элиминирование HCl из нормальных винилхлоридных звеньев полимера, при этом *транс*-изомеры диеновых структур образуются в 2-3 раза быстрее, чем *цис*-формы; во-вторых, хлористый водород катализирует реакцию дегидрохлорирования β -хлораллильных группировок через четырехцентровое переходное состояние, но ингибирует реакцию, протекающую через шестицентровый активированный комплекс; в-третьих, даже если реакция 1,3-сдвига атома хлора и имеет место в процессе термической деструкции ПВХ, значительного влияния на процесс дегидрохлорирования она оказывать не будет.

Дегидрохлорирование 6-хлор-2,4-октадиена

Моделируя процесс дегидрохлорирования полиенилхлоридной последовательности, исследовали реакцию отщепления хлористого водорода из *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиена (8). Данное соединение может дегидрохлорироваться только через четырехцентровое переходное состояние по схеме 1. Для протекания реакции через шестицентровое переходное состояние по схеме 2 необходимо, чтобы *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиен превратился в *транс-цис*-4-хлор-2,4-октадиен посредством 1,3-миграции атома хлора. Тогда предположили, что при нагревании 8 могут протекать следующие реакции: 1,2-дегидрохлорирование 6-хлор-2,4-октадиена с образованием 2,4,6-октатриена (9); внутримолекулярная обратимая 1,3-миграция атома хлора с формированием 10 и/или 11; 1,4-отщепление хлористого водорода с образованием 12 (другая конформация 2,4,6-октатриена 9):

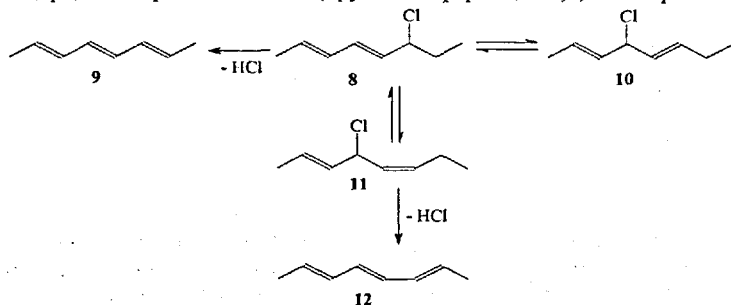


Схема 5. Реакции, возможные при нагревании 6-хлор-2,4-октадиена.

Данный процесс рассмотрели как в присутствии хлористого водорода, так и в его отсутствии. В рамках четырехцентрового механизма дегидрохлорирование *транс*-6-хлор-2,4-октадина $8 \rightarrow 9$ в присутствии молекулы HCl протекает на два порядка быстрее, чем спонтанное элиминирование (табл. 6). Внутримолекулярная 1,3-миграция хлора в **8** с образованием **10** протекает быстрее, чем прямое спонтанное и/или каталитическое дегидрохлорирование *транс*-6-хлор-2,4-октадиена. При этом обратная реакция ($10 \rightarrow 8$) намного быстрее прямой ($8 \rightarrow 10$). Значение стандартной энтальпии образования *транс-цис*-4-хлор-2,5-октадиена на 32,8 кДж/моль выше значения ΔH° *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиена и на 7,8 кДж/моль выше, чем стандартная энтальпия образования *транс-транс*-4-хлор-2,5-октадиена. Скорость сигматропного 1,3-сдвига атома хлора (реакция $8 \rightarrow 11$) практически равна скорости прямого дегидрохлорирования **8**. При этом 1,3-миграция атома хлора $8 \rightarrow 10$ происходит на два порядка быстрее реакции $8 \rightarrow 11$. Хлористый водород катализирует все вышеперечисленные реакции (табл. 6).

Таблица 6

Эффективные константы скорости реакций (k , с^{-1}), протекающих при нагревании *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиена (448 К).

Вид реакции	Спонтанная реакция		Реакция под влиянием HCl		Реакция по схеме 5
	Прямая реакция	Обратная реакция	Прямая реакция	Обратная реакция	
1,2-Дегидрохлорирование ^а по четырехцентровому механизму	$9,8 \times 10^{-4}$	0	$5,4 \times 10^{-2}$	0	$8 \rightarrow 9$
1,3-миграция атома хлора	$2,0 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-1}$	$0,1 \times 10^1$	$1,1 \times 10^2$	$8 \rightarrow 10$
	$8,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^1$	$8 \rightarrow 11$
1,4-Дегидрохлорирование ^а по шестицентровому механизму	$2,9 \times 10^{-2}$	0	$4,4 \times 10^{-5}$	0	$11 \rightarrow 12$
Литературные данные	$2,2 \times 10^{-2}$	0	-	0	-

а) - считается, что присоединение молекулы хлористого водорода к двойной C=C связи не происходит.

Для более полного представления о степени влияния 1,3-миграции на процесс разложения *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиена с использованием констант скоростей реакций (табл. 6) построили кинетические кривые накопления хлористого водорода (рис. 5): во-первых, с участием всех реакций, изображенных на схеме 5; во-вторых, с учетом только одной реакции дегидрохлорирования (схема 5, реакция $8 \rightarrow 9$) в предположении, что 1,3-сдвиг вообще не происходит.

Согласно рис. 5. можно предположить, что сигматропный 1,3-сдвиг атома хлора оказывает влияние на спонтанное дегидрохлорирование хлордиена, увеличивая общую скорость процесса за счет протекания реакции элиминирования HCl в рамках шестичентрового механизма. Однако в присутствии хлористого водорода 1,3-миграции атома хлора в *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиене могут привести к замедлению процесса дегидрохлорирования, так как хлористый водород ингибирует реакцию 1,4-элиминирования HCl .

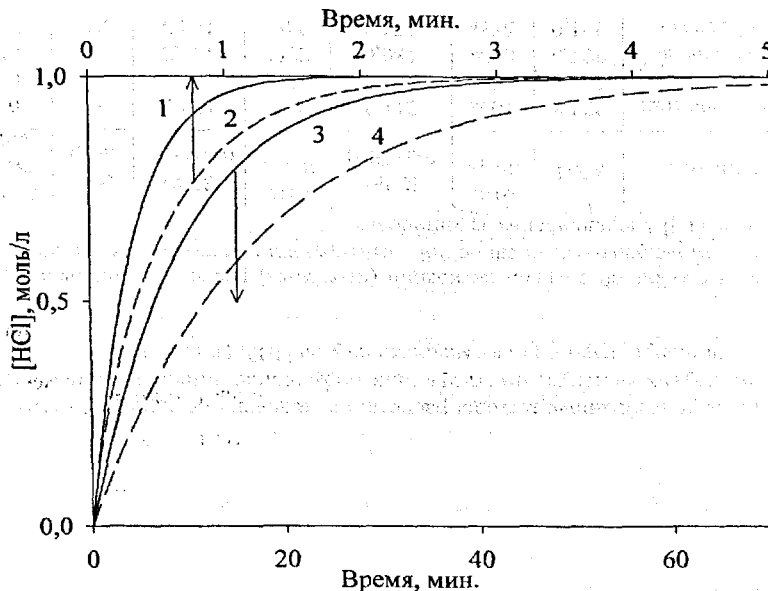


Рис. 5. Моделирование выхода хлористого водорода (448 K) при спонтанном дегидрохлорировании (1, 2) и при дегидрохлорировании под влиянием HCl (3, 4) *транс*-6-хлор-2,4-октадиена; 1,3 – весь комплекс реакций по схеме 4; 2,4 – только 1,2-дегидрохлорирование хлоралкена в рамках четырехцентрового переходного состояния. Начальная концентрация *транс*-6-хлор-2,4-октадиена равна 1 моль/л.

Дегидрохлорирование 5-хлор-3-гептадиенона-2

5-хлор-3-гептадиенон-2 (13) моделирует карбонилаллилхлоридную группировку в составе макромолекулы ПВХ. Согласно литературным данным, карбонилаллилхлоридные группировки могут содержаться в ПВХ в небольшом количестве ($\sim 10^{-4}$ моль/осново-моль), но именно они являются причиной его низкой стабильности. Также существует мнение, что карбонилаллилхлоридные

группировки дегидрохлорируются настолько медленно, что не могут называться лабильными группировками.

Учитывая все особенности процесса дегидрохлорирования в рамках молекулярного механизма, элиминирование HCl из 13 выглядит следующим образом: прямое дегидрохлорирование 13 с образованием *транс-транс*-3,5-гептадиена-2 (14); одновременно с этим возможны внутримолекулярные 1,3-миграции атома хлора с образованием *транс*- и/или *цис*-формы 3-хлор-4-гептена-2 (реакции 13→15 и 13→16). Именно сигматропный 1,3-сдвиг атома хлора с образованием 16 гарантирует отщепление хлористого водорода через шестицентровое переходное состояние 16→17:

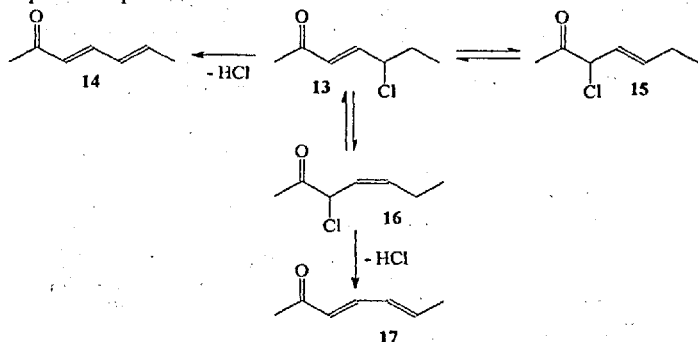


Схема 6. Реакции, возможные при нагревании 5-хлор-3-гептена-2.

Таблица 7.

Эффективные константы скорости реакций (k , с^{-1}), протекающих при нагревании *транс*-5-хлор-3-гептадиена-2. (448 K).

Вид реакции	Спонтанная реакция		Реакция под влиянием HCl		Реакция по схеме 6
	Прямая реакция	Обратная реакция	Прямая реакция	Обратная реакция	
1,2-Дегидрохлорирование ^а по четырехцентровому механизму	$2,1 \times 10^{-7}$	0	$2,4 \times 10^{-7}$	0	13→14
Супраповерхностная миграция	$1,6 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-3}$	13→15
	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-2}$	13→16
1,4-Дегидрохлорирование ^а по шестицентровому механизму	$4,7 \times 10^{-2}$	0	$2,8 \times 10^{-5}$	0	16→17

а) - считается, что присоединение молекулы хлористого водорода к двойной C=C связи не происходит.

Дегидрохлорирование 5-хлор-3-гептена-2 в рамках четырехцентрового механизма протекает лишь не намного быстрее, чем отщепление хлористого водорода из нормальных винилхлоридных звеньев. При этом хлористый водород практически не влияет на реакцию $13 \rightarrow 14$. Однако существует вероятность протекания реакций 1,3-сдвига хлористого водорода в кетоне **13**, в результате которого может сформироваться *цис*-3-хлор-4-гептадиенон-2 (**16**). Соединение **16** может отщеплять хлористый водород только в рамках шестичленного переходного состояния. Однако присутствие хлористого водорода ингибирует эту реакцию.

Таким образом, можно сделать вывод: при спонтанном дегидрохлорировании карбониаллилхлоридных группировок протекание реакции 1,3-миграции атома хлора может существенно ускорять процесс в целом. Однако присутствие хлористого водорода, скорее всего, приведет к тому, что КАГ будет отщеплять хлористый водород медленнее, чем β -хлораллильные структуры.

Молекулярный механизм дегидрохлорирования макромолекул ПВХ

Опираясь на теоретическое исследование с помощью квантово-химического метода расчета B3LYP/6-31G(d) процесс дегидрохлорирования полимера, состоящего в основном из нормальных винилхлоридных звеньев, в рамках молекулярного механизма можно представить следующим образом (схема 7): нормальное винилхлоридное звено (**18**) отщепляет хлористый водород с образованием β -хлораллильной группировки в *цис*- (**19**) и/или в *транс*-форме (**20**). При этом хлористый водород практически не влияет на скорость этих реакций. Далее **19** может дегидрохлорироваться через шестичленовый активированный комплекс с образованием диеновой структуры **21**.

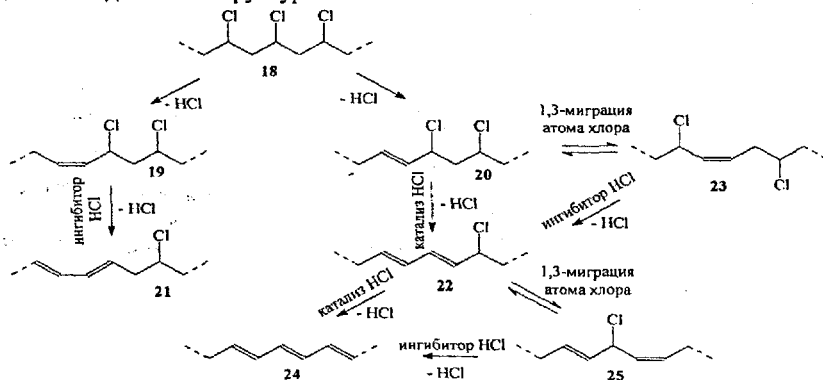


Схема 7. Дегидрохлорирование поливинилхлорида в рамках молекулярного механизма.

Транс-форма β -хлораллильной группировки (**20**) дегидрохлорируется через четырехцентровое переходное состояние и/или подвергается внутримолекулярной 1,3-миграции атома хлора с образованием либо *транс*-, либо *цис*-

формы (22), которая в свою очередь, элиминирует хлористый водород через шестичетное переходное состояние 23→22.

В диеновой структуре (22) могут протекать процессы: 1,2-дегидрохлорирование 22→24, внутримолекулярные сдвиги 22→25 и 1,4-отщепление хлористого водорода 25→24. Следует отметить, что если 1,3-миграция атома хлора в хлоралкеновых структурах полимера не влияют на процесс дегидрохлорирования в целом, то скорость отщепления хлористого водорода в полиенилхлоридном фрагменте увеличится, так как внутримолекулярный 1,3-сдвиг (22→25) может гарантировать протекание реакции 25→24. Схема превращений диена 21 аналогична вышеописанным реакциям диена 22.

Мы полагаем, что в присутствии хлористого водорода процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида ускоряется за счет того, что молекула HCl катализирует реакции элиминирования HCl и 1,3-сдвига атома хлора, протекающие при разложении полимера по молекулярному механизму, за исключением дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев (не оказывает значительного влияния) и 1,4-отщепление хлористого водорода (ингибирует).

Если в макромолекуле полимера присутствуют карбонилаллилхлоридные группировки, то их влияние может привести к резкому увеличению скорости процесса разложения в целом, за счет протекания внутримолекулярного 1,3-сдвига атома хлора, который приведет к быстрому спонтанному дегидрохлорированию через шестичетное переходное состояние.

Таким образом, мы полагаем, что при дегидрохлорировании макромолекул ПВХ в массе возможны два варианта: в первом случае, в акте элиминирования молекулы HCl с нормального участка макроцепи эта молекула немедленно покидает место отщепления и при дальнейшей диффузии из частицы полимера никак не влияет на дегидрохлорирование других макромолекул (точнее хлоралкеновых нормальных участков), при этом на процесс дегидрохлорирования в целом будет влиять присутствие карбонилаллилхлоридных группировок; во втором случае молекула HCl, оставаясь в зоне реакции, может катализировать как реакцию 1,3-миграцию атома хлора в β-хлораллильных, карбонилаллилхлоридных группировках и полиенилхлоридных последовательностях, так и реакцию 1,2-дегидрохлорирования хлоралкеновых и диеновых структур, ингибируя однако реакцию 1,4-дегидрохлорирования.

4. БИРАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ

С помощью квантово-химического метода расчета B3LYP/6-31G(d) смоделировали автокаталитический бирадикальный механизм дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей, по которому предполагается, что полиенилхлоридные фрагменты (26) взаимодействуют с молекулой хлористого водорода, образуя комплекс (27). Далее в 27 происходит внутримолекулярный перенос электрона с образованием ион-бирадикальной пары (28), которая превращается в бирадикал, отщепляя хлористый водород.

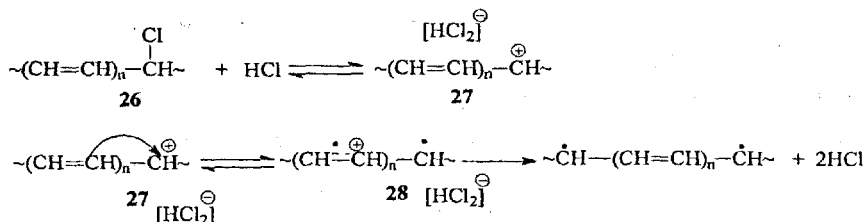


Схема 8. Бирадикальный механизм дегидрохлорирования полиенилхлоридных фрагментов.

Далее, по мнению Троицкого, считается, что бирадикал является достаточно лабильным соединением и легко вступает в реакцию с нормальными винилхлоридными звеньями, иницируя цепь радикальных превращений с вырожденным разветвлением цепи. Однако нельзя не учитывать возможность протекания конкурирующей реакции: дегидрохлорирования полиенилхлоридной группировки в рамках четырехцентрового молекулярного механизма. Тем более что хлористый водород катализирует эту реакцию. Лимитирующей стадией радикального процесса является реакция образования бирадикала (схема 8). Эту реакцию смоделировали, рассматривая в качестве полиенилхлоридной группировки молекулу *транс-транс*-6-хлор-2,4-октадиена.

Результатом взаимодействия диена и хлористого водорода вполне может стать формирование комплекса 27, однако его распад протекает быстрее, чем образование. Свободная энергия активации реакции образования бирадикала на 44,4 кДж/моль выше, чем значение свободной энергии активации каталитического 1,2-отщепления хлористого водорода из 6-хлор-2,4-октадиена. По значениям констант скорости реакций (табл. 8) можно увидеть, что лимитирующая стадия бирадикального механизма протекает очень медленно.

Таблица 8.

Свободная энергия активации (кДж/моль), константа скорости реакции (с^{-1}) и энтальпия реакции (кДж/моль) процессов, протекающих при нагревании 6-хлор-2,4-октадиена.

Реакция	$\Delta G^*_{\text{эф}}$	$K_{\text{эф}}, \text{с}^{-1}$	ΔH^{448}
Образование комплекса (27)	57,9	$1,7 \times 10^6$	5,4
Распад комплекса (27)	17,8	$7,8 \times 10^{10}$	10,6
Образование бирадикала	166,8	$3,3 \times 10^{-7}$	223,1
Каталитическое 1,2-син-дегидрохлорирование (26)	122,4	$5,4 \times 10^{-2}$	60,1

Таким образом, полиенилхлоридные последовательности в присутствии хлористого водорода, скорее всего, подвергаются 1,2-син-элиминированию HCl. Т.е. бирадикальный механизм если и реализуется при термической деструкции ПВХ, то скорость реакции по этому механизму ничтожно мала по

сравнению со скоростью дегидрохлорирования в рамках молекулярного механизма.

ВЫВОДЫ

1. При термическом дегидрохлорировании полимера в массе при условии эффективного удаления хлористого водорода одни участки (нормальные винилхлоридные звенья и β -хлораллильные структуры) макромолекулы преимущественно дегидрохлорируются в рамках молекулярного четырехцентрового, а другие (карбонилаллилхлоридные группировки и полиенилхлоридные последовательности) в рамках шестицентрового молекулярного механизма.
2. Возможные сигматропные внутримолекулярные 1,3-миграции атома хлора практически не влияют на процесс термического дегидрохлорирования ПВХ в массе.
3. Автокатализ процесса дегидрохлорирования ПВХ в замкнутом объеме или в толстой пленке обусловлен тем, что HCl катализирует отщепление хлористого водорода из β -хлораллильных и полиенилхлоридных группировок, но не влияет на дегидрохлорирование нормальных винилхлоридных звеньев.
4. Автокаталитический бирадикальный механизм дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей при термической деструкции ПВХ в массе не реализуется.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Янборисов В.М., Борисевич С.С. Механизм инициирования и роста полиеновых последовательностей при термической деструкции поливинилхлорида. // Высокомолекуляр. соед. – 2005. – Т.47. – №8. – С. 1-13.
2. Yanborisov V.M., Borisevich S.S. Mechanism of HCl elimination reactions via a four-center transition state during PVC thermal destruction. // J. Balkan Tribol. Ass. – 2005. – V.11. – No 2. – P. 169-190.
3. Янборисов В.М., Борисевич С.С. Квантово-химическое моделирование автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т.41. – 6. – С.336-342
4. Янборисов В.М., Борисевич С.С. Квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования хлоралкенов. // Вестник БашГУ. – 2006. – № 2. – С. 48-52.
5. Yanborisov V.M., Minsker K.S., Borisevich S.S. The mechanism of HCl elimination reactions via a four-center transition state during PVC thermal destruction. In: Focus on Organic and Inorganic Chem., Nova Science Publ. New York, 2006. – p. 31-52.
6. Борисевич С.С., Янборисов В.М. Механизм термического дегидрохлорирования ПВХ. // Тез. докл. Конференции молодых ученых «Ломоносов – 2005», Москва. – 2005. – С. 62.

7. Борисевич С.С., Янборисов В.М. Механизм термического дегидрохлорирования поливинилхлорида. // Тез. докл. VII Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 2005», Нижнекамск. – 2005. – С. 76.
8. Борисевич С.С., Янборисов В.М. Квантово-химическое исследование влияния хлористого водорода на процесс деструкции поливинилхлорида. //Тез. докл. XVI Российской научной молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2006. – С. 13.
9. Алексеенко Е.А., Борисевич С.С. О бирадикальном механизме дегидрохлорирования поливинилхлоридных последовательностей ПВХ //Тез. докл. III Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий», Уфа. – 2006. – С. 58.

Борисевич София Станиславовна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Подписано в печать 12.09.06. Формат 60х84 1/16.
Бумага писчая. Гарнитура «Таймс».
Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 4,0. Тираж 100 экз.
Цена свободная. Заказ № 134.

Отпечатано с готовых авторских оригиналов
на ризографе в издательском отделе
Уфимской государственной академии экономики и сервиса
450078, г. Уфа, ул. Чернышевского, 145; тел. (3472) 78-69-85

