

УДК 541.64:536.4

МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ И РОСТА ПОЛИЕНОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2005 г. В. М. Янборисов, С. С. Борисевич

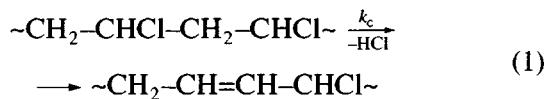
Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 21.06.2004 г.
Принята в печать 17.03.2005 г.

В рамках четырехцентрового согласованного механизма квантово-химическими методами рассчитаны термодинамические параметры реакции дегидрохлорирования низкомолекулярных моделей участков макромолекул ПВХ. Дегидрохлорирование синдиотактических и изотактических участков $\sim(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n\sim$ протекает с одинаковой скоростью с образованием преимущественно *транс*- и *цик*-изомеров β -хлораллильных группировок. Отщепление хлористого водорода из β -хлораллильных группировок происходит быстрее дегидрохлорирования винилхлоридных звеньев нормального строения, а скорость дегидрохлорирования полиенихлоридных последовательностей больше скорости элиминирования HCl из β -хлораллильных группировок.

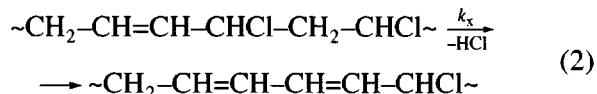
Процесс разложения и стабилизации ПВХ продолжает быть одной из важных проблем химии высокомолекулярных соединений [1]. Низкая термостабильность этого полимера – основной недостаток, затрудняющий его переработку, которую обычно проводят при 150–250°C [2]. При этой температуре ПВХ легко отщепляет хлористый водород, что сопровождается формированием полиеновых последовательностей с сопряженными двойными связями [3]. Процесс дегидрохлорирования идеального ПВХ, т.е. не содержащего аномальных группировок в макромолекулах, включает следующие стадии [4].

1. Отщепление хлористого водорода из нормальных участков макромолекул ПВХ с константой скорости реакции при 448 K $k_c \approx 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ с образованием β -хлораллильных группировок:

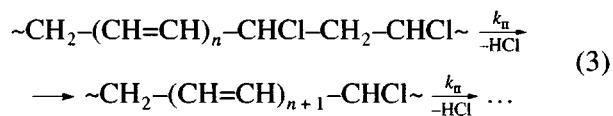


2. Дегидрохлорирование β -хлораллильных группировок ($k_x \approx 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), в результате которого формируются диеновые структуры в цепи:

E-mail: YanborisovVM@mail.ru (Янборисов Валерий Марсович).



3. Отщепление HCl из хлордиеновых группировок ($k_n \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) с формированием сопряженных полиеновых последовательностей и их дальнейшее дегидрохлорирование, сопровождающееся ростом длины цепи сопряжения:



Процесс быстрого последовательного отщепления хлористого водорода вдоль макромолекулы по реакции (3) называют иногда “zipper” реакцией [1, 5, 6].

Первые две реакции можно считать инициированием роста полиеновых последовательностей, однако авторы работ [3, 5] полагают, что скорость реакций (2) и (3) одинакова, поэтому процесс деструкции ПВХ инициируется реакцией (1).

Низкую стабильность ПВХ (см. обзорные работы [2, 7]) связывают с присутствием в составе макромолекул лабильных инициирующих группировок, отличающихся по строению от винилхлоридных звеньев нормального строения. Одна-

ко, во-первых, независимо от содержания лабильных группировок в разных образцах ПВХ реакции (1)–(3) протекают всегда; во-вторых, значение константы скорости реакции отщепления хлористого водорода из полиенилхлоридных последовательностей k_n не зависит от вида инициирующей группировки [4]. В связи с этим первоочередная задача – установление механизма реакций (1)–(3).

На основании различных экспериментальных данных предложены согласованный молекулярный [6], ионный [7] и свободнорадикальный [8] механизмы реакции дегидрохлорирования ПВХ. Условием для реализации свободнорадикального механизма деструкции является повышенная температура ($>200^\circ\text{C}$) и(или) наличие источников

свободных радикалов; для реализации ионного механизма необходимо присутствие полярных растворителей [6]. В наиболее “чистом” виде процесс деструкции ПВХ протекает только под действием достаточно невысокой температуры (до 180°C) в инертной атмосфере – по молекулярному механизму [2, 7]. Оптимальная для экспериментальных исследований температура – 175°C , так как при дальнейшем ее увеличении происходит процесс спекания частиц порошкообразного полимера, что препятствует эффективному удалению образующегося HCl и приводит к резкому возрастанию автокатализических явлений [9].

В работе [6] предложена следующая схема дегидрохлорирования ПВХ по молекулярному механизму:

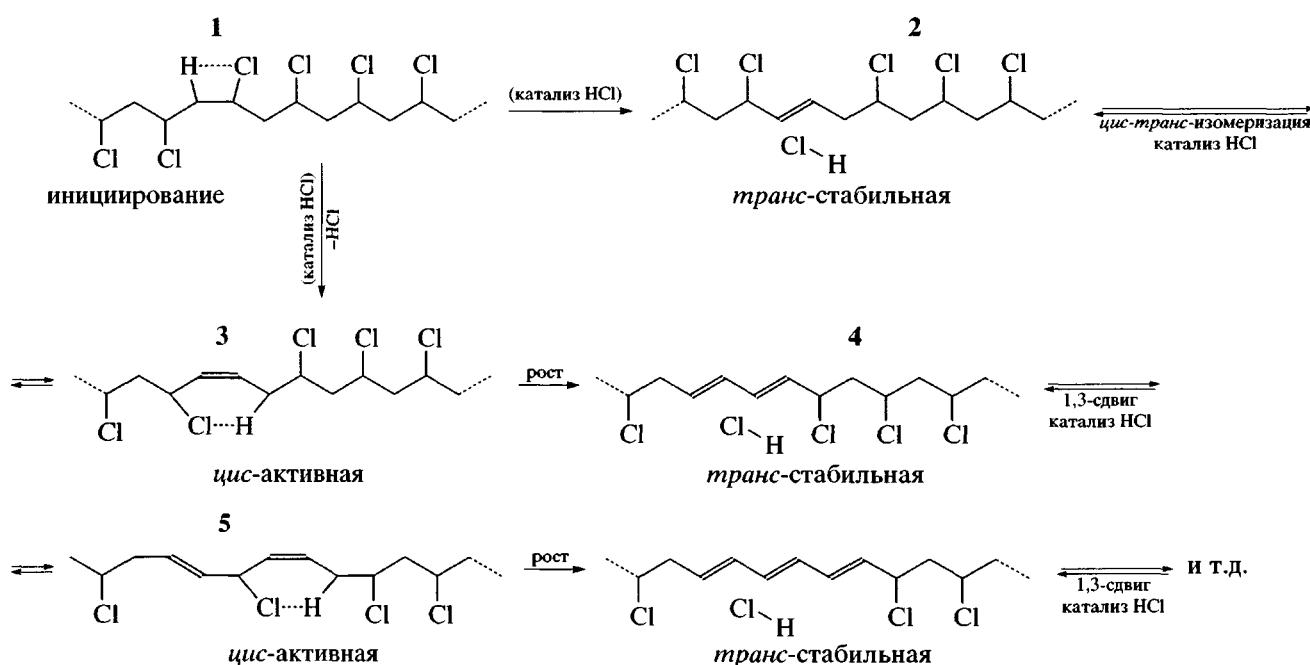


Схема 1

Отщепление хлористого водорода из нормального звена 1 макромолекулы ПВХ (схема 1) происходит через четырехцентровое переходное состояние с энергией активации ~ 210 кДж/моль. Реакция может катализироваться хлористым водородом, но протекает и спонтанно. Если в результате этой реакции возникающая хлоралкеновая группировка имеет *транс*-конфигурацию 2,

то дальнейшее дегидрохлорирование невозможно. Если же она имеет *цис*-конфигурацию 3, то происходит дальнейший рост полиеновой последовательности. Лабильная *цис*-форма 3 может образовываться из стабильной *транс*-формы 2 посредством *цис-транс*-изомеризации, которая катализируется молекулой хлористого водорода, не успевшей покинуть зону реакции.

Энергия активации автокаталитической реакции, рассчитанная в работе [6] полуэмпирическим методом AM1, составляет ~34 кДж/моль. Таким образом, реакция статистического элиминирования может катализироваться молекулой HCl, которая отщепилась из соседней макроцепи. Поскольку найденная в работе [6] экспериментальная энергия активации процесса инициирования термического дегидрохлорирования ПВХ равна 140 кДж/моль, авторы предполагают, что в реальном полимере протекают оба процесса статистического элиминирования: как с катализом HCl, так и без него.

Далее *цис*-алкен 3 превращается в *транс*-диеновую структуру 4 через шестицентровое переходное состояние с энергией активации около 110 кДж/моль. Затем происходит 1,3-сдвиг атома водорода, катализируемый молекулой HCl с образованием *цис*-изомера 5 или *транс*-изомера 4. Пока молекула хлористого водорода находится в зоне реакции, вероятность образования *цис*- и *транс*-форм хлордиеновой группировки одинакова, однако дальнейшее дегидрохлорирование *цис*-формы протекает быстрее. Если молекула HCl покидает реакционный центр, то 1,3-сдвиг атома водорода не происходит, и дальнейший процесс дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей, находящихся в *транс*-форме, прекращается.

Однако Starnes и его группа считают этот механизм несостоятельным [10]. Проведенные ими исследования реакций дегидрохлорирования 6-хлор-4-децена и 9-хлор-6-тридецена в жидкой фазе показали, что первое из этих соединений более стабильно, чем второе. Процесс 1,2-элиминирования HCl из 6-хлор-4-децена через четырехцентровое переходное состояние предпочтительнее отщепления хлористого водорода через шестицентровое состояние. Отмечено также, что 1,3-сдвиг атома хлора при нагревании 9-хлор-6-тридецена происходит быстрее, чем само дегидрохлорирование.

Ранее 1,3-сдвиг атома водорода был постулирован в работе [11] и принят в работе [6], авторы которой полагали, что такой перенос атома водорода может объяснить формирование *цис*-аллильных активных промежуточных соединений 5 из *транс*-формы диена 4. В работе [12] они внесли изменения в свою схему 1, заменив 1,3-сдвиг

атома водорода 1,3-сдвигом атома хлора. Таким образом, по их мнению, полный механизм дегидрохлорирования ПВХ включает в себя следующие стадии: реакцию инициирования (1), *цис*-*транс*-изомеризацию, 1,3-сдвиг атома хлора, катализируемый хлористым водородом и последующую реакцию дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей.

Схема 1 объясняет формирование в деструктированном ПВХ набора полиеновых последовательностей с различной длиной сопряжения и прекращение выделения хлористого водорода из них. Однако такая схема дегидрохлорирования ПВХ имеет следующие недостатки. Во-первых, и это главное, в схеме нет места дефектным лабильным группировкам. По мнению авторов работы [6], они не играют существенной роли, и образцы любого ПВХ должны иметь практически одинаковую термоустойчивость. Однако твердо установлено, что скорость брутто-дегидрохлорирования разных образцов ПВХ может отличаться в 3–4 раза [2]. Во-вторых, не учитывается различная термическая стабильность хлоралканов и хлордиенов. Например, при 448 К константы скорости дегидрохлорирования этих соединений могут различаться в 100 раз [13–19]. Кроме того, сравнение рассчитанной энергии активации с экспериментальными значениями не всегда корректно ввиду наличия компенсационного эффекта [9], который заключается в согласованном изменении энергии активации и предэкспоненциального множителя. Поэтому логичнее ориентироваться непосредственно на значения константы скорости реакции отщепления хлористого водорода, и именно при 448 К [9].

Цель настоящей работы – расчет термодинамических параметров реакции отщепления хлористого водорода из низкомолекулярных аналогов группировок, участвующих в реакциях (1)–(3): хлоралканов, моделирующих от одного до четырех нормальных винилхлоридных звеньев, различных хлоралканов, а также группировок с со пряженными двойными связями.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В работе использовали пакеты квантово-механических программ AMPAC и GAMESS. Расчеты проводили полуэмпирическим методом в параме-

тризации AM1 и ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) с базисным набором 6-31G(d).

Для исследования реакции отщепления хлористого водорода от 1-хлорпропана методом AM1 использовали схему [20].

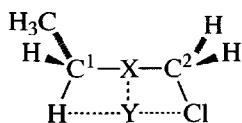


Схема 2

Координатой реакции служило расстояние XY, которое увеличивали с шагом 0.02 Å. Принималось, что атомы X, Y, Cl расположены на одной прямой, а атомы X, Y, H, Cl лежат в одной плоскости; при этом расстояния $C^1-X = C^2-X$, $H-Y = Cl-Y$, а угол $C^1XY = 90^\circ$.

В работе [20] предполагается, что условия, данные в приведенной схеме, предоставляют системе достаточно степеней свободы, чтобы следовать путем самой низкой энергии от реагента к продукту. С использованием схемы 2 исследовали путь реакции дегидрохлорирования 1-хлорпропана, который имитирует одно звено макромолекулы ПВХ. Также применили другой способ определения строения активированного комплекса: использовали встроенную в программу AMPAC процедуру поиска переходного состояния с варьированием всех геометрических параметров. В этом случае начальной геометрией активированного комплекса служила геометрия, найденная по методу координаты реакции. Величина стандартной энталпии образования активированного комплекса, найденная по методу координаты реакции, завышена на 17.8 кДж/моль по сравнению с энталпией, вычисленной с варьированием всех геометрических параметров, а стандартная эн-

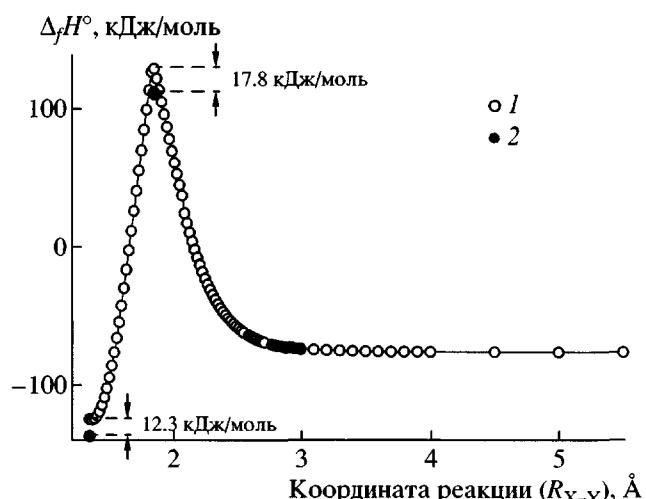


Рис. 1. Изменение стандартной энталпии образования (метод AM1) 1-хлорпропана при реакции дегидрохлорирования: 1 – метод координаты реакции, 2 – после снятия ограничений по степеням свободы.

талпия образования реагента завышена на 12.3 кДж/моль (рис. 1). Очевидно, это происходит в результате ограничений по степеням свободы по схеме 2. Расчеты переходного состояния для указанной реакции методом RHF/6-31G(d), а также в лучшем приближении с применением теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка MP2 с базисными наборами 6-31G(d), 6-31G(d,p) и 6-31G(3d,3p) показали, что строение активированного комплекса отличается незначительно (табл. 1). Поэтому в последующих расчетах структур, моделирующих более одного звена макромолекулы, применяли метод RHF/6-31G(d), требующий наименьших временных затрат. При поиске переходного состояния реакции дегидрохлорирования в качестве начальной геометрии

Таблица 1. Строение переходного состояния реакции дегидрохлорирования 1-хлорпропана при расчете различными методами

AM1	Метод Хартри–Фока (RHF)					
	3-21G(d)	6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(3d,3p)	
	1.65 1.44 1.41 90 2.25	1.91 1.24 1.39 83 87 2.79	2.06 1.22 1.39 71 97 2.75	1.94 1.24 1.39 70 100 2.55	1.89 1.24 1.40 70 99 2.50	1.87 1.25 1.40 71 99 2.47

Примечание. Длина связей указана в Å, углы – в градусах.

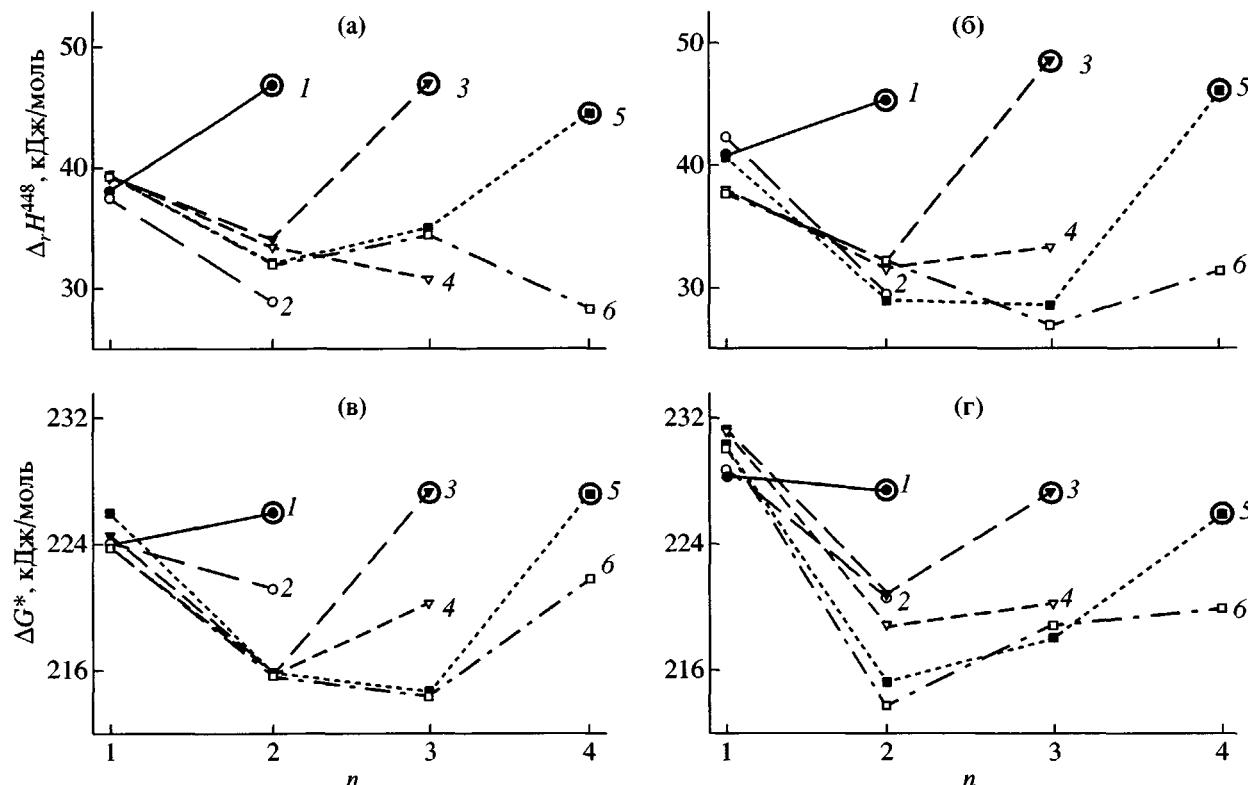
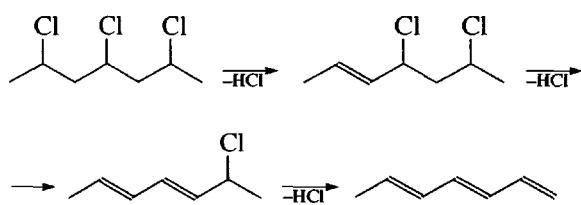


Рис. 2. Энталпия реакции (а, б) и свободная энергия активации (в, г) реакции последовательного дегидрохлорирования (n – количество образовавшихся связей $C=C$) хлоралканов, имитирующих синдиотактический (а, в) и изотактический (б, г) участок макромолекулы ПВХ: 1 – 2,4-дихлорпентан, 2 – 2,4-дихлоргексан, 3 – 2,4,6-трихлоргептан, 4 – 2,4,6-трихлороктана, 5 – 2,4,6,8-тетрахлорнона, 6 – 2,4,6,8-тетрахлордекан. Кружками выделены модели, в которых проявляется краевой эффект.

использовали переходное состояние 1-хлорпропана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения термодинамических параметров и вычисления констант скорости реакции отщепления хлористого водорода из нормальных участков макромолекулы ПВХ, β -хлораллильных группировок и полиенихлоридных последовательностей были проведены квантовохимические расчеты полуэмпирическим методом (в параметризации AM1) реакции последовательного дегидрохлорирования ряда низкомолекулярных хлоралканов, имитирующих синдиотактический и изотактический участки ПВХ: 2,4-дихлорпентана, 2,4-дихлоргексана, 2,4,6-трихлоргептана, 2,4,6-трихлороктана, 2,4,6,8-тетрахлорнона, и 2,4,6,8-тетрахлордекана. Например, реакция последовательного дегидрохлорирования 2,4,6-трихлоргептана выглядит следующим образом:



При расчетах реакции дегидрохлорирования моделей, содержащих нечетное количество атомов углерода и фрагмент $\sim \text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$, обнаружили, что значения энталпии реакции и свободной энергии активации элиминирования HCl из данного фрагмента сильно завышены по сравнению с остальными моделями (рис. 2). Это явление можно назвать краевым эффектом, очевидно, возникающим вследствие замены продолжения макроцепи метильной группой, что подтверждается сравнением характеристик моделей: 2,4-дихлорпентана и 2,4,6-трихлороктана (табл. 2, образцы 1 и 7).

Замена “левой” метильной группы на этильную “превращает” соединения (1) и (7) в 3,5-ди-

Таблица 2. Значения термодинамических параметров реакции последовательного дегидрохлорирования хлоралканов: ΔH^{448} – энталпия реакции, ΔH^\ddagger – энталпия активации, ΔS^\ddagger – энтропия активации, ΔG^\ddagger – свободная энергия активации, k – константа скорости реакции, $T = 448$ К (расчет методом AM1)

Соединение, №	Модель	ΔH^{448} , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль	k , с ⁻¹
1		38.1	227.3	7.5	223.9	7.2×10^{-14}
2		37.0	224.8	5.2	222.5	1.1×10^{-13}
3		36.5	224.5	3.5	222.9	9.5×10^{-14}
4		46.8	227.8	4.0	226.0	4.1×10^{-14}
5		45.6	227.6	-1.0	228.0	2.4×10^{-14}
6		31.1	214.0	2.5	212.9	1.4×10^{-12}
7		36.1	227.0	6.9	223.9	7.3×10^{-14}
8		35.8	223.7	2.4	222.6	7.9×10^{-14}
9		35.1	224.7	5.0	222.5	1.1×10^{-13}
10		30.0	217.8	4.7	215.7	6.6×10^{-13}
11		29.2	217.1	1.2	216.6	5.2×10^{-13}
12		30.0	217.9	6.1	215.2	7.6×10^{-13}
13		27.3	221.2	2.1	220.3	1.9×10^{-13}
14		30.5	221.3	1.6	220.6	1.8×10^{-13}
15		30.2	221.6	2.6	220.4	1.9×10^{-13}

Таблица 3. Параметры дегидрохлорирования низкомолекулярных аналогов группировок в макромолекулах ПВХ в газовой фазе

Модель	$T_{\text{распада}}, \text{К}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg A, \text{с}^{-1}$	$k(448 \text{ К}), \text{с}^{-1}$	Литература
Хлоралканы, имитирующие участок $\sim\text{CH}_2\text{--CHCl--CH}_2\sim$					
2-Хлорпропан	602–653	118.6	12.3	2.0×10^{-10}	[14]
2-Хлороктан	602–653	205.0	13.5	4.7×10^{-10}	[15]
3-Хлорпентан	602–653	189.0	12.3	1.8×10^{-10}	[14]
4-Хлордодекан	679–723	181.9	12.0	6.2×10^{-10}	[14]
<i>d,l</i> -2,4-Дихлорпентан	563–593	199.0	14.6	2.5×10^{-9}	[18]
<i>мезо</i> -2,4-Дихлорпентан	563–593	204.1	15.0	1.6×10^{-9}	[18]
2,4-Дихлоргексан	563–594	195.0	12.6	7.8×10^{-11}	[18]
5,7-Дихлордодекан	588–645	208.0	14.3	1.1×10^{-10}	[14]
5,7-Дихлордекан	588–645	207.4	14.2	1.0×10^{-10}	[14]
Хлоралкены, имитирующие участок $\sim\text{CH}_2\text{--CH=CH--CHCl--CH}_2\sim$					
3-Хлор-1-бутен	593–653	204.0	13.3	3.8×10^{-11}	[19]
3-Хлор-1-пентен	575–622	142.5	9.2	3.8×10^{-8}	[16]
	592–653	212.9	14.6	6.0×10^{-11}	[17]
<i>транс</i> -4-Хлор-2-пентен	529–570	92.0	4.4	4.7×10^{-7}	[17]
	570–618	173.0	12.0	6.7×10^{-9}	
<i>цис</i> -4-Хлор-2-пентен	568–613	197.1	12.4	1.5×10^{-6}	[17]
4-Хлор-2-гексен	523–586	142.5	10.8	1.5×10^{-6}	[14]
	468–538	119.1	9.0	1.6×10^{-6}	[16]
<i>транс</i> -5-Хлор-3-гептен	468–538	184.0	13.2	5.5×10^{-9}	[17]
Хлордиены, имитирующие участок $\sim\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH=CH--CHCl}\sim$					
6-Хлор-2,4-гептадиен	575–620	145.0	10.4	3.1×10^{-7}	[17]

хлоргексан и 3,5,7-трихлорнонан соответственно (табл. 2, образцы 2 и 8). Свободная энергия активации при дегидрохлорировании последних меньше на ~ 1.4 кДж/моль, чем при отщеплении хлористого водорода из соединений (1) и (7). При замещении “правой” группы $\sim\text{CH}_3$ на группу $\sim\text{C}_2\text{H}_5$ из 3,5-дихлоргексана (2) “получается” 3,5-дихлоргептан (3), а из 3,5,7-трихлорнона (8) – 3,5,7-трихлордекан (9). Значение ΔG^\ddagger при элиминировании HCl из этих соединений меньше на ~ 1.2 кДж/моль, чем при дегидрохлорировании соединений (1) и (7). Таким образом, для хлоралканов краевой эффект практически отсутствует.

Свободные энергии активации дегидрохлорирования 4-хлор-2-пентена и 5-хлор-3-гексена одинаковы (табл. 2, образцы 4 и 5). При отщеплении хлористого водорода из 4,6-дихлор-2-октена (10) и 5,7-дихлор-3-нонена (11) значения ΔG^\ddagger также равны. Следовательно, замена “левой” метильной группы на этильную не влияет на термодинамические параметры при дегидрохлорировании хлоралканов. Однако в реакции элиминирования

HCl из 5-хлор-3-гептена (6) свободная энергия активации выше на 13.1 кДж/моль, чем при дегидрохлорировании 4-хлор-2-пентена (4). Это и есть проявление краевого эффекта.

Замена метильной группы на этильную в хлордиенах с четным количеством атомов углерода, например в 6-хлор-2,4-октадиене (табл. 2, образец 13), как “слева”, так и “справа” не приводит к изменению расчетных термодинамических параметров реакции элиминирования HCl.

Таким образом, краевой эффект проявляется только у моделей β -хлоралильных группировок и полиенилхлоридных последовательностей с нечетным количеством атомов углерода. Этот эффект не подтверждается экспериментальными данными по дегидрохлорированию низкомолекулярных соединений. Так, значения скорости реакции дегидрохлорирования одинаковы у 3-хлор-1-бутена и 3-хлор-1-пентена (табл. 3), а также у 4-хлор-2-пентена (4) и 5-хлор-3-гептена (6) (табл. 2). Краевой эффект устраняется путем замены ме-

тильной группы на этильную. В дальнейшем модели, в которых проявляется данный краевой эффект, не рассматривали.

Рассчитанные методом AM1 средние значения энталпии реакции дегидрохлорирования рассмотренных хлоралканов, моделирующих синдиотактический и изотактический участки макроцепи, равны 40.0 ± 0.9 и 39.0 ± 1.3 кДж/моль (448 К) соответственно (рис. 2а, 2б). Величина свободной энергии активации при дегидрохлорировании всех хлоралканов практически одинакова и в среднем составляет 226.4 ± 0.8 и 229.9 ± 1.2 кДж/моль для моделей, имитирующих синдиотактический и изотактический участки макромолекулы соответственно (рис. 2в, 2г). Поэтому можно считать, что статистическое элиминирование, возможно, будет происходить с одинаковой вероятностью и одинаковой скоростью с различных участков макромолекулы независимо от их тактичности.

При отщеплении HCl из хлоралканов, моделирующих β -хлоралильную группировку в ПВХ, энталпия реакции понижается на 7–8 кДж/моль по сравнению со значением Δ_H^{448} для хлоралканов, моделирующих нормальное винилхлоридное звено макроцепи, и составляет 32.8 ± 0.9 и 32.1 ± 0.8 кДж/моль для моделей, имитирующих соответственно синдиотактический и изотактический участки макромолекулы. Свободная энергия активации при элиминировании хлористого водорода из хлоралканов также снижается на 10–12 кДж/моль по сравнению с реакцией дегидрохлорирования хлоралканов и равна 216.8 ± 2.5 и 217.9 ± 3.2 кДж/моль для соединений, моделирующих синдиотактический и изотактический участки макромолекулы. Таким образом, можно заключить, что дегидрохлорирование β -хлоралильных группировок через четырехцентровое переходное состояние протекает намного быстрее реакции статистического элиминирования HCl из нормального винилхлоридного звена; тактичность макромолекулы не влияет на скорость реакции отщепления хлористого водорода из β -хлоралильных группировок.

При дегидрохлорировании низкомолекулярных соединений, моделирующих полиенилхлоридные последовательности, значения энталпии реакции также почти одинаковы: 32.4 ± 2.2 и 28.7 ± 4.1 кДж/моль для моделей, имитирующих синдиотактические и изотактические участки ма-

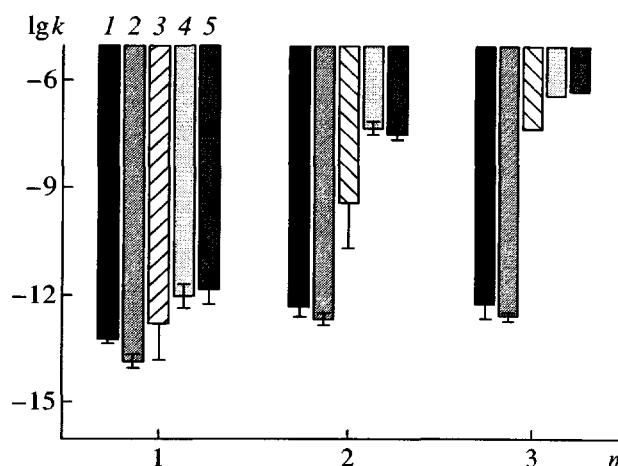


Рис. 3. Средние значения констант скорости реакции последовательного дегидрохлорирования хлоралканов: 1, 2 – рассчитаны полуэмпирическим методом в параметризации AM1; 3 – определены экспериментально в газовой фазе (табл. 2); 4, 5 – рассчитаны методом RHF/6-31G(d); 1, 5 – модели синдиотактического участка макромолекулы ПВХ (n – количество образовавшихся связей C=C).

кромолекулы ПВХ. Значения свободной энергии активации (216.5 ± 3.3 и 219.0 ± 1.1 кДж/моль) в пределах ошибки равны, поэтому скорость дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей практически не должна зависеть от тактичности макромолекул, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3] по выделению хлористого водорода из образцов ПВХ с различной тактичностью. Однако, во-первых, рассчитанные по методу AM1 константы скорости реакций дегидрохлорирования хлоралканов и хлордиенов практически одинаковы, что не согласуется с экспериментальными данными (табл. 3); во-вторых, экспериментальные значения констант скорости реакций дегидрохлорирования хлоралканов, хлоралканов и хлоралкадиенов на 2–3 порядка выше расчетных величин, вычисленных методом AM1 (рис. 3). Возможно, указанные различия вызваны особенностями полуэмпирического метода расчета. Поэтому дальнейшие расчеты провели, используя неэмпирический ограниченный метод Хартри–Фока (RHF) с базисным набором 6-31G(d). Рассчитали параметры реакции последовательного дегидрохлорирования через четырехцентровое переходное состояние низкомолекулярных аналогов макромоле-

кулы ПВХ, свободных от влияния краевого эффекта: 3,5-дихлоргептана и 3,5,7-трихлордекана. Использовали изомеры этих молекул, имитирующих синдиотактический и изотактический участки макромолекулы ПВХ.

Реакция дегидрохлорирования 3,5-дихлоргептана может осуществляться по четырем различным путям, а элиминирование HCl из 3,5,7-трихлордекана может протекать с образованием восьми отличных по строению декатриенов.

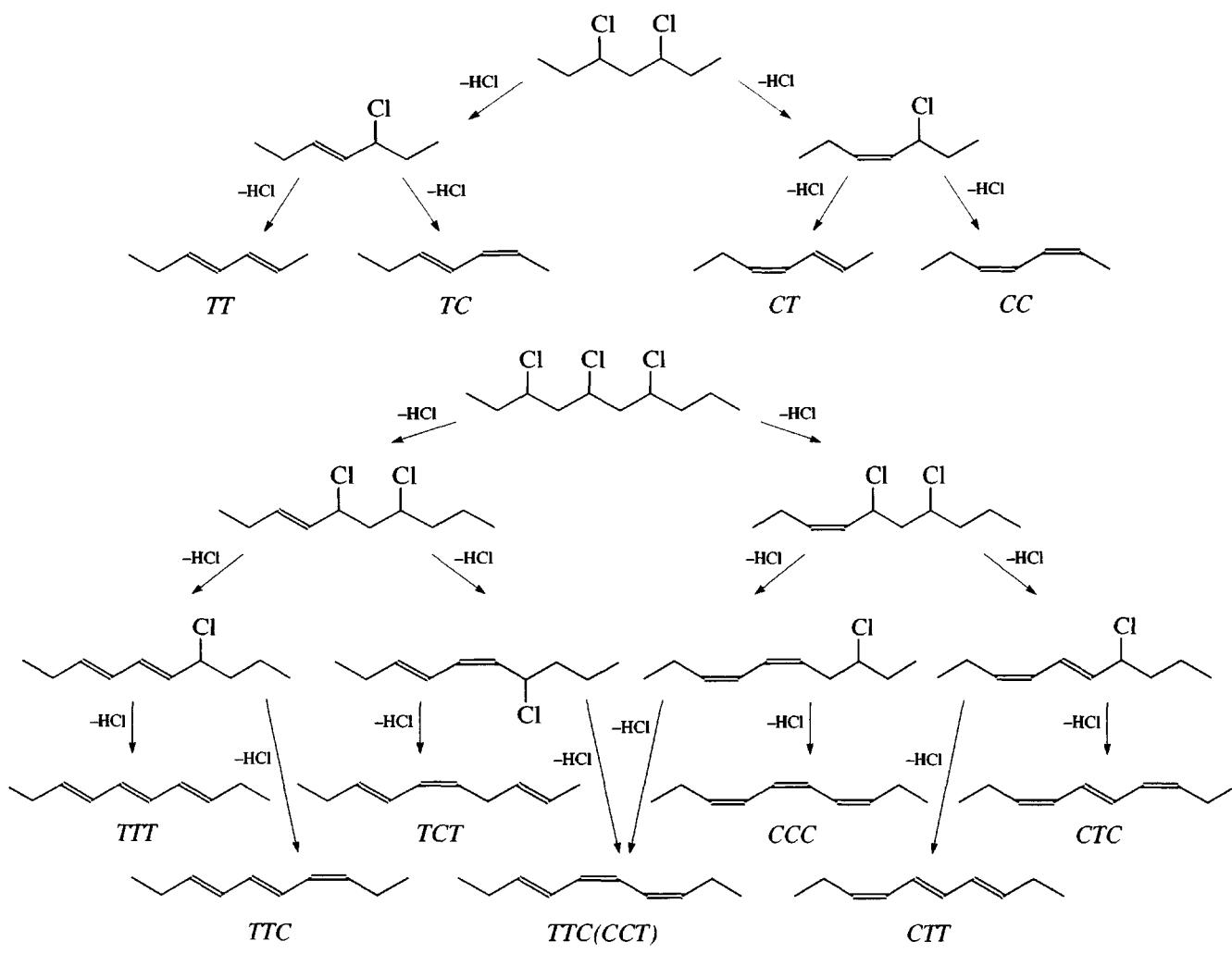


Схема 3

Здесь полагается, что отщепление хлористого водорода из данных моделей приводит к образованию как *транс*--, так и *цис*-изомеров алкена. Дальнейшее дегидрохлорирование может протекать с формированием *транс*- или *цис*-диена, и наконец, элиминирование HCl из хлордиенов приводит к образованию *транс*- или *цис*-изомера триена.

При дегидрохлорировании 3S,5R-дихлоргептана, моделирующего синдиотактический участок макромолекулы ПВХ, свободная энергия актива-

ции при образовании *транс*-формы алкена меньше на 26.5 кДж/моль, чем при образовании *цис*-формы. При элиминировании HCl из *транс*-5-хлор-3-гептена с получением *транс*- или *цис*-гептадиена значения свободной энергии активации почти одинаковы. Очевидно, что последовательное дегидрохлорирование 3S,5R-дихлоргептана в основном протекает по двум путям из четырех возможных: TT и TC, где T – *транс*-изомер, C – *цис*-изомер (рис. 4а). В случае элиминирования HCl из 3S,5S-дихлоргептана (модели изотактического участка) формирование *цис*-алкена проис-

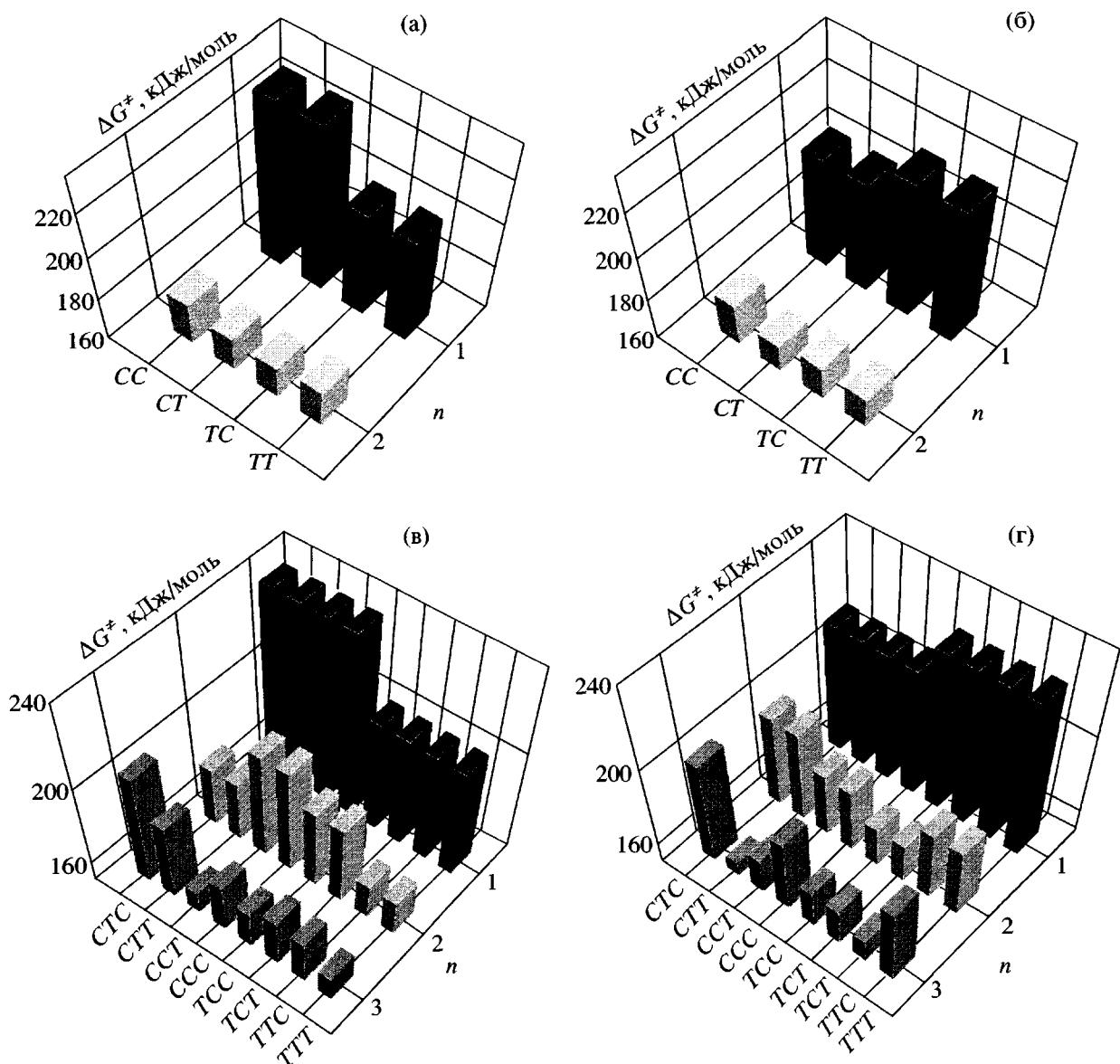


Рис. 4. Свободная энергия активации (метод RHF/6-31G(d)) реакции дегидрохлорирования 3,5-дихлорпента (а, б) и 3,5,7 – трихлордекана (в, г), имитирующих синдиотактический (а, в) и изотактический (б, г) участки макромолекулы ПВХ.

ходит с меньшей на 11.5 кДж/моль свободной энергией активации, чем формирование *транс*-изомера. Дальнейшее дегидрохлорирование, скорее всего, приведет к образованию *цис-транс*-гептадиена (рис. 4б).

Независимо от того, по каким путям протекают реакции последовательного дегидрохлорирования 3S,5R-дихлорпента и 3S,5S-дихлорпента, скорость накопления 3,5-гептадиена (конечного продукта) реакции практически одинакова (рис. 5). Таким образом, тактичность макромолекулы может оказывать весьма незначительное

влияние на скорость дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев и β -хлораллильных группировок. Однако при статистическом дегидрохлорировании синдиотактических участков макромолекул ПВХ должны формироваться преимущественно *транс*-изомеры β -хлораллильных группировок, а при дегидрохлорировании изотактических – *цис*-изомеры.

При дегидрохлорировании 3R,5S,7S-трихлордекана, моделирующего синдиотактический участок макромолекулы ПВХ, также образуется в основном алкан в *транс*-форме, так как свободная

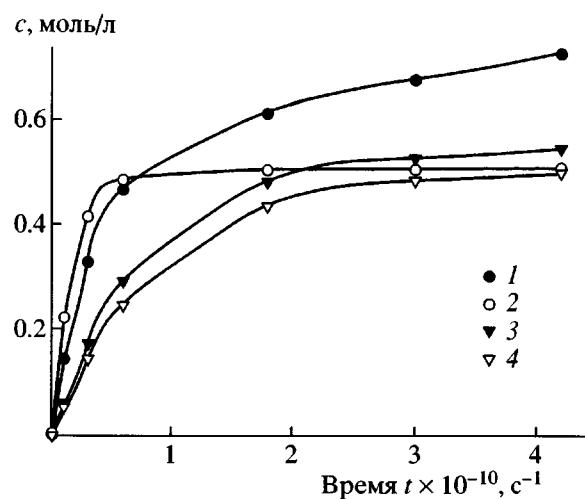


Рис. 5. Изменение концентрации конечных продуктов реакции последовательного дегидрохлорирования 3,5-дихлоргептана и 3,5,7-трихлордекана: 1, 2 – концентрация гентдиена; 3, 4 – концентрация декатриена; 1–4 – модели, имитирующие синдиотактический (1, 3) и изотактический (2, 4) участки макромолекулы ПВХ; нормированная начальная концентрация 3,5-дихлоргептана 0.25 моль/л, 3,5,7-трихлордекана – 0.125 моль/л.

энергия активации при этом на 25.6 кДж/моль меньше, чем при образовании *цис*-алкена. Очевидно, что в данном случае дальнейшее отщепление хлористого водорода из хлоралкена и хлоралкадиена приведет к образованию *транс*-форм продуктов (рис. 4в). Таким образом, последовательное дегидрохлорирование 3R,5S,7S-трихлордекана протекает по пути TTT.

Свободная энергия активации образования *цис*-5,7-дихлор-3-децена при дегидрохлорировании 3R,5R,7S-трихлордекана, имитирующемого изотактический участок макроцепи, на 37.7 кДж/моль меньше, чем образования *транс*-5,7-дихлор-3-децена. Дальнейшее дегидрохлорирование протекает быстрее с образованием *транс*-7-хлор-3,5-декадиена. Таким образом, последовательное дегидрохлорирование 3R,5R,7S-трихлордекана проходит, вероятно, по пути CCT (рис. 4г). Скорость накопления 3,5,7-декатриена (конечного продукта реакции дегидрохлорирования 3,5,7-трихлордекана) практически одинакова для изомеров, имитирующих синдиотактический и изотактический участки макромолекулы (рис. 5). Это еще раз доказывает независимость скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ от тактичности участков макромолекулы.

Согласно работам [5, 6] (схема 1), если при статистическом элиминировании HCl из нормально-го винилхлоридного звена образуется *транс*-форма хлоралкена, дегидрохлорирование из которой возможно только через четырехцентровое переходное состояние, то процесс деструкции ПВХ прекращается, а образование *цис*-формы β-хлоралильной группировки приводит к дальнейшему дегидрохлорированию макромолекулы по шестицентровому механизму. Такой вывод был получен путем квантово-химических расчетов низкомолекулярных моделей полуэмпирическим методом в параметризации AM1 [5, 6].

Однако в настоящей работе мы обнаружили, что наилучшее соответствие расчетных значений констант скорости отщепления хлористого водорода из хлоралканов, хлоралкенов и хлоралкадиенов с экспериментальными данными (в газовой фазе) достигается путем расчетов методом RHF/6-31G(d), а не методом AM1. Соотношение усредненных значений констант скорости реакций (1)–(3) $k_c : k_x : k_n$, полученное расчетами низкомолекулярных аналогов методом AM1, составляет $10^{-14} \ll 10^{-12} = 10^{-12}$, методом RHF/6-31G(d) – $10^{-12} \ll 10^{-8} < 10^{-7}$, а согласно экспериментальным данным – $10^{-13} \ll 10^{-9} < 10^{-7}$ (рис. 3). Во-первых, лучшее соответствие наблюдается для констант скорости элиминирования HCl из винилхлоридных звеньев нормального строения (k_c). Во-вторых, в отличие от полуэмпирического метода в параметризации AM1 константы скорости дегидрохлорирования хлордиенов, вычисленные методом RHF/6-31G(d), на порядок выше констант скорости дегидрохлорирования хлоралканов (448 К). Поэтому можно полагать, что скорость дегидрохлорирования полиенилхлоридных последовательностей в макромолекулах ПВХ будет выше скорости элиминирования HCl из β-хлоралильных группировок.

Результаты расчетов методом RHF/6-31G(d) показали, что образование *транс*-формы β-хлоралильной группировки при статистическом отщеплении из макромолекул не приводит к прерыванию процесса дегидрохлорирования ПВХ даже в рамках четырехцентрового механизма. Учитывая, что соотношение синдиотактических и изотактических участков в макромолекулах ПВХ редко превышает 60:40 (например 54.7:45.3 [3]), можно предположить, что в результате статистического дегидрохлорирования нормальных зве-

ньев макромолекул ПВХ формирование *транс*- и *цис*-изомеров β -хлораллильных группировок происходит практически в равных соотношениях. Дальнейшее дегидрохлорирование этих группировок протекает с одинаковой скоростью для синдиотактических и изотактических участков макромолекул ПВХ и приводит к образованию *транс*- или *цис*-форм полиенихлоридных последовательностей.

Таким образом, используемый неэмпирический метод расчета RHF/6-31G(d) позволяет более корректно рассчитывать термодинамические параметры реакции последовательного дегидрохлорирования низкомолекулярных моделей участков макромолекулы ПВХ, чем полуэмпирический метод AM1, который можно применять лишь в качестве оценочного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в настоящей работе квантово-химические исследования реакции дегидрохлорирования низкомолекулярных моделей участков макромолекулы ПВХ в рамках четырехцентрового механизма показали, что рассчитанные ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) с базисным набором 6-31G(d) термодинамические параметры реакции дегидрохлорирования низкомолекулярных моделей участков макромолекулы ПВХ соответствуют экспериментальным данным.

Скорость реакции дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев значительно меньше скорости реакции отщепления хлористого водорода из β -хлораллильных группировок. В свою очередь дегидрохлорирование β -хлораллильных группировок осуществляется медленнее, чем элиминирование HCl из полиенихлоридных последовательностей. Таким образом, стадией инициирования дегидрохлорирования ПВХ следует считать совокупность двух последовательных реакций: статистическое элиминирование HCl из нормальных винилхлоридных звеньев с образованием β -хлораллильных структур; дальнейшее дегидрохлорирование β -хлораллильных группировок с формированием хлордиеновых структур.

Дегидрохлорирование участков макромолекулы с формированием *транс*-формы β -хлораллильной и(или) полиенихлоридной группировок

не приводит к прекращению процесса деструкции ПВХ.

Скорость реакции отщепления хлористого водорода от винилхлоридных звеньев нормального строения, как и скорость дегидрохлорирования β -хлораллильных группировок и полиенихлоридных последовательностей незначительно зависят от тактичности макромолекулы.

Работа по квантово-химическому изучению механизмов дегидрохлорирования ПВХ задумывалась совместно с проф. Карлом Самойловичем Минскером. К большому сожалению, вот уже более года, как его нет с нами, и мы вынуждены развивать эту тему без него. Но мы всегда будем помнить нашего Учителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivan B., Szakacs T., Pollreisz F. // Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 847.
2. Minsker K.S. Chemistry of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization. New York: Nova Sci. Publ. Inc., Huntington, 2000.
3. Bacaloglu R., Fisch M. // Polym. Degrad. Stab. 1994. V. 45. P. 301.
4. Янборисов В.М., Колесов С.В., Берлин А.А., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 920.
5. Bacaloglu R., Fisch M. // Polym. Degrad. Stab. 1994. V. 45. P. 315.
6. Bacaloglu R., Fisch M. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 47. P. 33.
7. Yassin A.A., Sabaa M.V. // J. Macromol. Sci. C. 1990. V. 30. № 3–4. P. 491.
8. Bengough W., Onozuka M. // Polymer. 1965. V. 6. № 12. P. 625.
9. Минскер К.С., Колесов С.В., Янборисов В.М., Берлин А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 883.
10. Starnes W.H.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7631.
11. Amer A.R., Shapiro J.S. // J. Macromol. Sci. A. 1980. V. 14. № 2. P. 185.
12. Fisch M., Bacaloglu R. // J. Vinyl Additive Technol. 1999. V. 5. № 4. P. 205.
13. MacColl A., Stone R.H. // J. Chem. Soc. 1961. № 7. P. 2756.

14. Erbe F., Grewer T., Wehage K. // Angew. Chem. 1962. B. 74. № 24. S. 988.
15. Harding C.J., MacColl A., Ross R.A. // J. Chem. Soc. B. 1969. № 6. P. 634.
16. Asahina M., Onozuka M. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3505.
17. Chytry V., Obereigner B., Lim D. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. № 4. P. 379.
18. Mayer Z., Obereigner B. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. № 5. P. 435.
19. Thomas P.J. // J. Chem. Soc. B. 1967. V. 11. P. 1238.
20. Bacaloglu R., Fisch M. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 47. P. 9.

Mechanism of Initiation and Growth of Polyene Sequences during Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)

V. M. Yanborisov and S. S. Borisevich

Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

Abstract—For dehydrochlorination of low-molecular-mass models of PVC macromolecular fragments, thermodynamic parameters were calculated within the framework of the four-centered concerted mechanism using quantum-chemical methods. It was demonstrated that the dehydrochlorination reactions of syndiotactic and isotactic fragments $\sim(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n\sim$ proceed at equal rates to yield predominantly *trans*- and *cis*-isomers of β -chloroallyl moieties. The elimination of hydrogen chloride from β -chloroallyl moieties occurs at a higher rate than the dehydrochlorination of normal vinyl chloride units, and the rate of dehydrochlorination of poly(enyl chloride) sequences is higher than the rate of elimination of HCl from β -chloroallyl groups.