

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования. Утверждённая научная специальность ВАК: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.14. Кинетика и катализ; 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов
Дополнительная научная специальность ВАК: 1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/23-76-10-158
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-158
УДК 544.31, 54-116, 544.431.5, 544.15.
Поступила в редакцию 14 марта 2023 г.

Статья приурочена 90-летию проф. Мукменёвой Натальи Александровны, главе научной школы, внесшей крупный вклад в становление и развитие научно-технического направления, связанного со стабилизацией полимеров, в том числе поливинилхлорида.

Препаративная спиновая химия. Часть 3. DFT описание элементарных актов окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей и обоснование перспективности сверхкритических флюидных технологий в получении полимерных композиционных материалов

© Курдюков^{1,3*} Александр Иванович, Хайрутдинов^{1*+} Венер Фаилевич, Хабриев¹ Ильнар Шамилович, Чистов² Юрий Сергеевич

¹Кафедра теоретических основ теплотехники; ²Кафедра системотехники. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68.

г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. E-mail: ¹⁾ kvener@yandex.ru

³ Научный фонд имени А.М. Бутлерова. ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 231-42-11. E-mail: butlerov@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: молекулярный кислород, поливинилхлорид, полиэтилен, окислительная термодеструкция, окислительное дегидрохлорирование, триплетные водородные комплексы, препаративная спиновая химия, механизмы реакций, элементарные акты, метод DFT, сверхкритические флюидные технологии.

Аннотация

Наши исследования были сосредоточены на получении методом SEDS поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей, при этом в качестве сверхкритического флюидного антирастворителя использовался сверхкритический CO₂ в околокомнатных температурах, но высоком давлении (Ткр. = 304.128 К (30.978 °С), Ркр. = 7.377 МПа (72.808 атм.)). Для того, чтобы подчеркнуть значимость предлагаемой новой технологии, мы провели также квантово-химическое описание процессов окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей, которые могут протекать в альтернативных высокотемпературных условиях в сочетании с присутствием кислорода воздуха в реакционном объёме.

С позиции квантово-химической парадигмы для корректного моделирования полиэтилена, входящего в состав поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей нет никакого смысла обсчитывать длинные цепочки полимера, так как элементарный акт будет практически идентичным с участием водорода при вторичном атоме углерода. В этой связи модельными системами нами были выбраны пропан и пентан.

Как следует из полученных данных, прямое направление элементарного акта ³O₂ со вторичной С–Н связью пропана и пентана соответствует переходные состояния с энтальпиями активации 38.98 и 39.26 ккал/моль, соответственно, при этом активационная энергия Гиббса составила 44.70 и 43.57 ккал/моль, соответственно. Обратное направление данной реакции характеризуется крайне малыми активационными барьерами 0.25 и 0.22 ккал/моль, соответственно. Продуктами элементарных актов, соответствующих переходным состояниям являются триплетные комплексы, представляющие собой соответствующие гидропероксильный и алкильный радикалы, связанные слабой водородной связью. Данные триплетные комплексы, помимо уже описанного обратного направления элементарного акта, могут диссоциировать до свободных пар радикалов, выходя на плато при ΔD = 4.4-4.8 ккал/моль. Данные пары радикалов могут рекомбинировать до синглетных гидропероксидов с экзотермическим эффектом. Было показано, что для прямого направления элементарного акта гидратно обусловленной гидропероксид-карбонильной трансформации энтальпия активации составляет 31.02 ккал/моль, для обратного направления энтальпия активации 99.89 ккал/моль. То есть, это сильно экзотермическая реакция. Замена молекулы воды на молекулу гидрохлорида для реакционной системы с участием 2-

DFT ОПИСАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ... _____ 158-177
гидропероксипропана, приводит к кислотно обусловленной гидропероксид-карбонильной трансформации с образованием ацетона и воды, с ещё большим экзотермически эффектом.

Однако существует и равновероятный триплетный путь рекомбинации свободной пары гидропероксильного и 2-пропильного радикала. Данная реакция приводит к триплетной форме 2-гидропероксипропана с энтальпией активации для прямого направления реакции 15.80 ккал/моль и 44.03 ккал/моль для обратного направления реакции. То есть, это, также весьма выгодная и абсолютно реальная экзотермическая реакция. Наиболее интересным является структурная трансформация триплетного комплекса в триплетную форму ацетона и воды. Внутримолекулярная миграция гидроксильного радикала к протону у алкоксильного углерода происходит крайне легко с символической энтальпией активации прямого направления реакции 1.21 ккал/моль и относительно большой величины 25.64 ккал/моль для обратного направления реакции. Последующая трансформация триплетной формы ацетона возможна как по пути физического процесса фосфоресценции и образования синглетной формы ацетона, так и по направлению с участием его как триплета в многочисленных других реакциях, так как при контакте с любой С–Н связью триплет будет практически безбарьерно отрывать любой протон, формируя опять свободную пару радикалов.

Также была рассмотрена специфика окислительной термодеструкции поливинилхлорида, а вернее его упрощённых структурных аналогов. В данном случае первичными являются акты взаимодействия $^3\text{O}_2$ с С1С–Н связью 2-хлорпропана и 1,3,5-трихлорпентана, а также их возможные последующие трансформации. Прямое направление элементарного акта $^3\text{O}_2$ с С1С–Н связью хлоралканов соответствует переходным состояниям, которые характеризуются энтальпиями активаций 37.92 и 40.82 ккал/моль, соответственно. Обратное направление данной реакции также характеризуется крайне малыми активационными барьерами 0.17 и 0.18 ккал/моль, соответственно. Продуктами элементарных актов являются триплетные комплексы, представляющие собой соответствующие гидропероксильный и хлоралкильный радикалы, связанные слабой водородной связью. Данные триплетные комплексы могут диссоциировать до свободных пар радикалов, которые могут соответственно безбарьерно обратно рекомбинировать до триплетных комплексов или до синглетных гидропероксидов с экзотермическим эффектом. Синглетная рекомбинация в нашем случае даёт 2-хлор-2-гидропероксипропан.

Интересным является реакционное направление, связанное с триплетным образованием триплетного комплекса, являющегося по сути триплетной формой 2-хлор-2-гидропероксипропана. Данный триплетный комплекс находится в термодинамическом равновесии с его изоструктурным аналогом, который крайне легко ($\Delta H^\ddagger = 1.24$ ккал/моль) экзотермически формирует триплетный комплекс ацетона и хлорноватистой кислоты. Последний либо участвует в разложении синглетной формы 2-хлор-2-гидропероксипропана, либо через фосфоресценцию даёт синглетные ацетон и хлорноватистую кислоту.

Таким образом, нам впервые удалось дать квантово-химическое описание окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей в элементарных актах, а также разработать крайне перспективную сверхкритическую флюидную технологию в получении полимерных композиционных материалов, не имеющей недостатков теоретически описанной окислительной термодеструкции.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Курдюков А.И., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Чистов Ю.С. Препаративная спиновая химия. Часть 3. DFT описание элементарных актов окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей и обоснование перспективности сверхкритических флюидных технологий в получении полимерных композиционных материалов. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.76. №10. С.158-177. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-158.

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Курдюков А.И., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Чистов Ю.С. Препаративная спиновая химия. Часть 3. DFT описание элементарных актов окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей и обоснование перспективности сверхкритических флюидных технологий в получении полимерных композиционных материалов. *Бутлеровские сообщения В*. 2023. Vol.6. No.4. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-158/ROI-jbc-RB/23-6-4-10