

Тепловые эффекты и энергии активации ключевых стадий механизма окисления поливинилового спирта¹

Шамсетдинова Ирина Фанавеевна, Борисов Иван Михайлович

аспирант; д.х.н., профессор

Бакирский государственный университет, химический факультет, г. Уфа, Россия

E-mail: shamsirina@mail.ru

Экспериментальное исследование окислительной деструкции и окислительной функционализации поливинилового спирта (ПВС) в водной среде под действием молекулярного кислорода (инициаторы - озон-кислородная смесь или пероксид водорода), позволило предложить схему этого процесса [1]. Ключевые стадии схемы - внутримолекулярная изомеризация пероксирадикалов и их реакции в межмолекулярном продолжении цепи окисления (без учета влияния растворителя) изучены с использованием Gaussian, B3LYP/6-311+G(d,p), QST2, QST3 в данной работе. Молекулу ПВС представили в виде линейных олигомеров с двумя, тремя и четырьмя структурными звеньями. Близкие значения тепловых эффектов реакций для этих моделей позволяют заключить, что при выборе модельной структуры ПВС определяющую роль играет не число структурных звеньев, а строение реакционного центра.

Рассчитанные значения энтальпий и энергий активации показывают, что оба вида пероксирадикалов реагируют с ПВС преимущественно по третичной С-Н связи. Данный факт согласуется со снижением энергии активации и образованием нелинейной структуры переходного состояния вследствие полярного влияния ОН группы на переходное состояние [2]. Значит, при окислении ПВС вторичные пероксильные радикалы будут вымениваться на третичные.

Тепловой эффект внутримолекулярной изомеризации вторичного пероксирадикала больше, чем для третичного. Энергии активации этих реакций различаются незначительно.

Для обоих сортов радикалов реакция изомеризации более эндотермична по сравнению с межмолекулярной передачей цепи. Энергия активации реакций внутримолекулярной изомеризации пероксирадикалов значительно больше, чем для межмолекулярного переноса свободной валентности. Однако по результатам эксперимента доминирует внутримолекулярный маршрут реакции. По данным [3], для карбоцепных пероксильных макрорадикалов предэкспоненциальный множитель межмолекулярного продолжения цепи равен $\sim 10^2$, и поэтому скорость этой реакции ниже скорости внутримолекулярной изомеризации пероксирадикалов. Видимо, аналогичная ситуация наблюдается и при окислении ПВС: малая величина предэкспоненциального множителя обуславливает низкую скорость межмолекулярной передачи цепи из-за существенных диффузионных ограничений в растворах полимеров. Поэтому значительный вклад в продолжение цепи окисления ПВС, скорее всего, вносит внутримолекулярная изомеризация пероксильных макрорадикалов.

Литература

1. Зимин Ю.С., Агеева А.Ф., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Окисление поливинилового спирта в водной среде. II. Кинетическая схема процесса // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, Вып. 2. С. 58-62.
2. Денисова Т.Г. Денисов Е.С. Геометрия переходного состояния и полярный эффект в реакциях пероксильных радикалов с кислородсодержащими соединениями // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 3. – С. 325-330.
3. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров.-Л.: Химия. 1990. – 288 с.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госконтракта 2005-РИ-16/007 «Научно-образовательный центр «Химия»» и АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала Высшей школы» на 2006-2008 г., код проекта РНП 2.2.1.1.6332