

УДК 541.64:547.954

**СИНТЕЗ КАРБИНА НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛИДЕНГАЛОГЕНИДОВ**

Евсюков С. Е., Кудрявцев Ю. П., Коршак Ю. В.,
Хвостов В. В., Бабаев В. Г., Гусева М. Б.,

Коршак В. В.

Методами ИК-, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов изучена реакция дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов под действием спиртового раствора щелочи в присутствии ТГФ. Показано, что при химическом дегидрогалогенировании поливинилиденгалогенидов образуется кумуленовая форма карбина. Обсуждается механизм реакции. Предложена схема образования кумуленовой структуры и тройных углерод-углеродных связей. Показано, что в ИК-спектрах карбина поглощение кумулированных двойных связей проявляется в области 1600 см^{-1} .

Карбин — линейная форма углерода — со времени открытия [1] вот уже более двух десятков лет привлекает внимание исследователей, что связано с комплексом уникальных свойств, присущих этому полимеру. Так, например, карбин обладает полупроводниковыми свойствами [2] и фотопроводимостью [3], проявляет каталитическую активность в реакциях дегидрирования и дегидратации [4]. Расчеты показали [5], что монокристаллическое волокно карбина должно обладать исключительной прочностью. Особо следует отметить высокие тромборезистентные свойства карбина, что уже нашло применение в производстве протезов кровеносных сосудов из волокна «Витлан» [6] с карбиновым покрытием.

Однако традиционный способ синтеза окислительной дегидрополиконденсацией ацетилена [7] дает возможность получать карбин только в виде аморфного порошка, что препятствует его применению. Изделия из карбина (пленки и волокна) позволяют получать другой метод синтеза: дегидрогалогенирование некоторых галогенсодержащих полимеров [8].

В настоящей работе была изучена возможность синтеза карбина путем дегидрогалогенирования различных поливинилиденгалогенидов (ПВДГ) — ПВДФ, ПВДХ и поливинилиденбромида (ПВДБ). Реакцию дегидрогалогенирования проводили действием смеси насыщенного (25 вес. %) раствора KOH в этиловом спирте (EtOH) и ТГФ [9]. Применение ТГФ позволяет проводить реакцию дегидрогалогенирования в мягких условиях — при комнатной температуре и ниже за счет его специфической сольватирующей природы и комплексообразующей способности [10], тогда как, например, для достижения заметных степени превращения и скорости реакции при дегидрофторировании ПВДФ водными растворами щелочей в присутствии катализаторов фазового переноса необходимо повышение температуры до $70-90^\circ$ [11].

В качестве исходных ПВДГ использовали образец промышенного ПВДФ ($M=600\,000$); ПВДХ, полученный УФ-инициированной полимеризацией ВДХ (ГОСТ 11061-64); ПВДБ, полученный УФ-инициированной полимеризацией ВДБ. ВДБ получали по методике [12].

Пленки из ПВДФ получали поливом из раствора в ДМФА. Пленки из ПВДХ получали поливом из раствора в 1,1,2,2-тетрахлорэтане (TXЭ) или в DMAA.

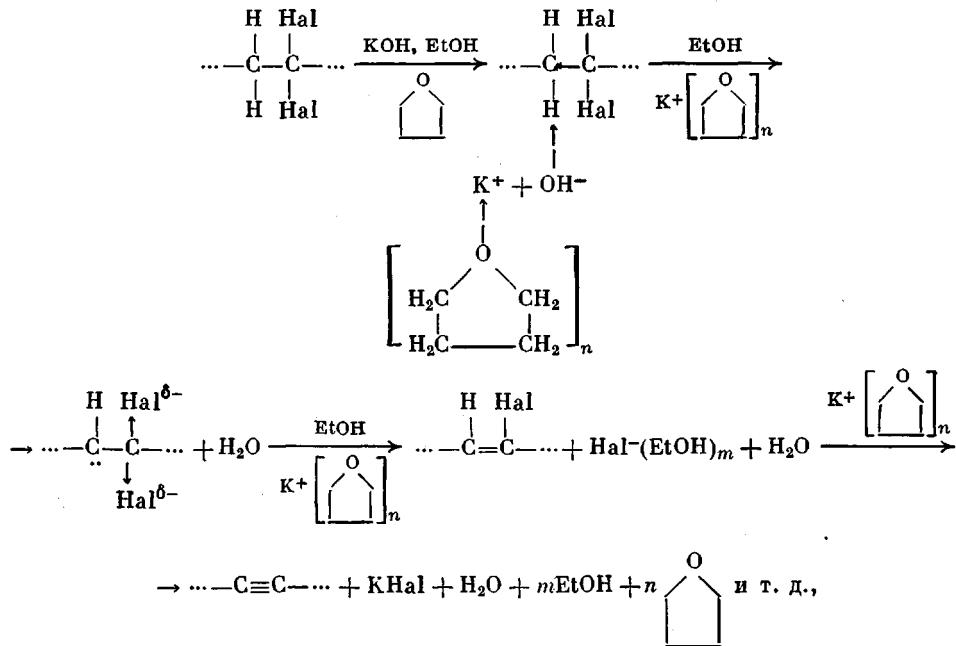
Растворители (ТГФ и этанол) и мономеры (ВДХ и ВДБ) очищали перегонкой. KOH (ч.д.а.), ДМФА (ч.), DMAA (ч.) и TXЭ (ч.) использовали без дополнительной очистки.

Реакцию дегидрогалогенирования проводили в токе инертного газа (аргона), в случае порошков – при перемешивании.

ИК-спектры снимали по стандартной методике на спектрофотометре UR-20 (ГДР). Порошки прессовали в виде таблеток с КВр.

Оже-спектры получены по методике [13].

По аналогии с механизмом дегидрогалогенирования аликилгалогенидов основаниями [14] механизм элементарной стадии реакции дегидрогалогенирования ПВДГ с учетом сольватирующего эффекта ТГФ можно схематично представить следующим образом:



где Hal=F, Cl, Br.

Сольватация катиона щелочного металла молекулами ТГФ увеличивает реакционную способность гидроксил-иона, облегчая депротонизацию полимера. После отщепления протона на его месте остается свободная пара электронов, атомы галогена при соседнем углеродном атоме приобретают частичный отрицательный заряд, вследствие чего происходит быстрое отщепление галоид-иона, который в растворе сольватирован молекулами спирта. Затем отщепленный ион галогена связывается катионом щелочного металла.

Оптимальное соотношение компонентов дегидрогалогенирующей смеси, при котором достигаются максимальные скорость реакции и степень дегидрогалогенирования, 60 вес. % ТГФ+40 вес. % спиртового раствора KOH (рис. 1).

Продуктами реакции дегидрогалогенирования ПВДГ являются пленки и порошки черного цвета, неплавкие и нерастворимые. Особенность проведения дегидрогалогенирования полимеров в гетерогенных условиях состоит в том, что скорость реакции зависит от скорости диффузии дегидрогалогенирующего агента внутрь полимерного субстрата. Поэтому с порошками реакция протекает намного быстрее, чем с пленками, вследствие высоко развитой поверхности и дисперсности порошков. Так, дегидрогалогенирование порошка ПВДФ при комнатной температуре протекало полностью за 10 ч, ПВДХ – за 1 ч, ПВДБ – за 30 мин. Дегидрогалогенирование пленок ПВДФ и ПВДХ (пленку из ПВДБ получить не удалось вследствие его нерастворимости) при комнатной температуре протекало значительно медленнее (рис. 2, кривые 1, 2). Повышение температуры проведения процесса приводит к резкому ускорению реакции, особенно в случае дегидрофторирования ПВДФ (рис. 2, кривая 3). Помимо ускоряющего эффекта нагревания на химическую реакцию это объясняется набуханием ПВДГ в ТГФ, что облегчает диффузию реагентов в полимер.

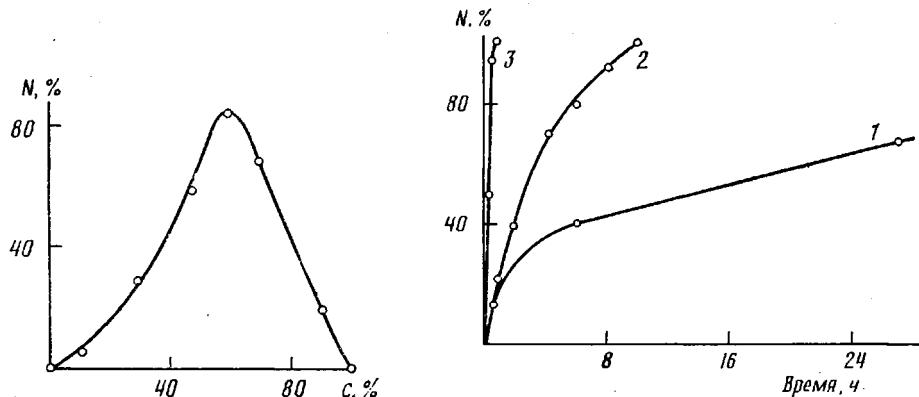


Рис. 1

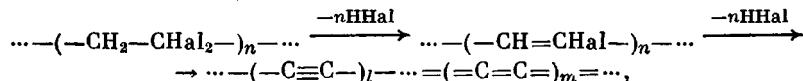
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени дегидрохлорирования N пленки ПВДХ от содержания с ТГФ в дегидрогалогенирующей смеси при проведении процесса в течение 6 ч при 20°

Рис. 2. Зависимость степени дегидрогалогенирования N пленок ПВДФ (1, 3) и ПВДХ (2) от времени дегидрогалогенирования при проведении реакции при 20 (1, 2) и 68° (3)

Из приведенных данных видно, что наибольшая скорость процесса при прочих равных условиях наблюдается при дегидробромировании ПВДБ. В целом ПВДГ по скорости дегидрогалогенирования можно расположить в следующем порядке: ПВДБ > ПВДХ > ПВДФ.

Идеальную схему реакции дегидрогалогенирования ПВДГ можно представить следующим образом:



где $l+m=n$.

При отщеплении от каждого мономерного звена одной молекулы галоидоводорода образуется галоидзамещенная полиеновая структура. При дальнейшем дегидрогалогенировании полученного полиэна могут образовываться обе модификации карбина — полиновая (α -карбин) и кумуленоная (β -карбин).

Однако на практике процесс дегидрогалогенирования ПВДГ, как и все полимераналогичные превращения, осложняется протеканием побочных реакций. В данном случае это реакции спшивания и этоксилирования. Сшивание может происходить по различным механизмам, предложенными для полимеров с системой сопряженных кратных связей, например полиацетилена [15]. Этоксилирование происходит при нуклеофильном замещении атомов галюида в полимере на этоксигруппу [11]. Возможно также нуклеофильное присоединение по тройной связи [16].

По мере протекания процесса дегидрогалогенирования ПВДГ в ИК-спектрах продуктов реакции (рис. 3) исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связи $\text{C}-\text{Hal}$ ($485, 515, 1185$ и 1240 cm^{-1} — $\text{C}-\text{F}$ в ПВДФ; $457, 534, 604, 659$ и 753 cm^{-1} — $\text{C}-\text{Cl}$ в ПВДХ; $424, 523, 603$ и 720 cm^{-1} — $\text{C}-\text{Br}$ в ПВДБ) и появляются новые полосы поглощения в области 1600 cm^{-1} (очень сильная) и 2170 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний двойных ($\text{C}=\text{C}$) и тройных ($\text{C}\equiv\text{C}$) углерод-углеродных связей соответственно, образующихся при отщеплении галоидоводорода. В области 3000 cm^{-1} появляются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей в этоксигруппах, которые появляются в полимере вследствие протекания побочных реакций этоксилирования (рис. 3, кривые 2, 4, 6).

Изменение температуры проведения реакции дегидрогалогенирования от -10 до 68° (температура кипения реакционной смеси) не вызывает

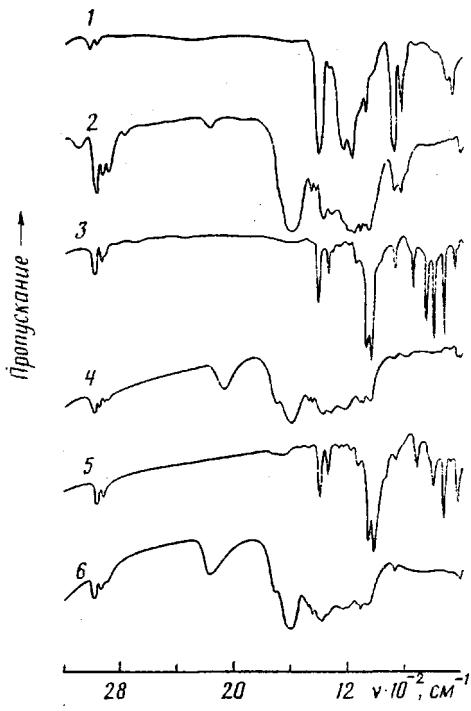


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры исходных порошков ПВДФ (1), ПВДХ (3) и ПВДБ (5) и продуктов их дегидрогалогенирования (2, 4, 6) соответственно при проведении реакции при 20°

Рис. 4. Плотность состояний a плёнок ПВДХ, дегидрохлорированных при 20 (1) и -10° (2). W_{π} и W_{σ} — ширина π - и σ -подзон соответственно

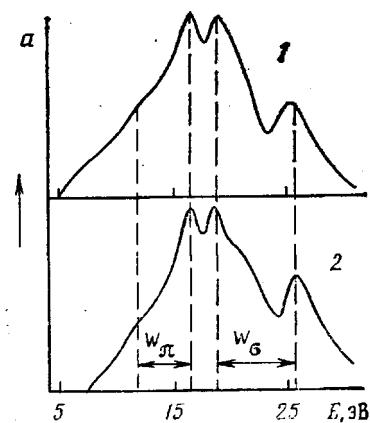


Рис. 4

заметного изменения относительных интенсивностей полос поглощения двойных и тройных связей. Изменяется главным образом интенсивность полос поглощения С—Н-связей, которая уменьшается при снижении, и возрастает при увеличении температуры и времени реакции. Это свидетельствует о возрастании доли побочных реакций этоксилирования при дегидрогалогенировании ПВДГ.

Однако исследование продуктов дегидрохлорирования ПВДХ методом электронной оже-спектроскопии показало, что при проведении реакции дегидрохлорирования при пониженной температуре (-10°) образуется почти чисто карбиновая структура, для связей которой характерна sp -гибридизация атомных орбиталей. С другой стороны, при проведении процесса при комнатной температуре в продуктах реакции присутствовало $\sim 15\%$ структур с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей, характерной для двойных связей С=С — изолированных или сопряженных (рис. 4).

Возникающее противоречие между данными ИК- и оже-спектроскопии можно разрешить только в том случае, если предположить, что при химическом дегидрогалогенировании ПВДГ образуется преимущественно β -модификация карбина, т. е. поликумуленовая, причем в ИК-спектре поглощение кумуленовых структур проявляется в области 1600 см^{-1} .

Анализ литературных данных по изучению ИК-спектров различных кумуленов показал, что поглощение кумулированных двойных связей $=(-\text{C}=\text{C}-)$ может проявляться в области 1600 см^{-1} . Например, полосы поглощения в этой области частот отмечались в ИК-спектрах бутатриена и его производных [17, 18]. Согласно расчетам, полоса поглощения при 1600 см^{-1} должна проявляться в спектрах пентатетраенов [19]. К колебаниям связей $=(-\text{C}=\text{C}-)$ были отнесены полосы поглощения в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах полимеров с кумулированными двойными связями в цепи [20-22], в спектрах карбина [7, 24] и поликумулена, полученного через ведокись углерода [22]. Приведенные данные подтверждают правильность отнесения полосы поглощения в области 1600 см^{-1} к колебаниям кумулированных двойных связей наряду с изолированными и сопряженными связями С=С [23].

Исследование электронной структуры продуктов дегидрохлорирования

ПВДХ методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов позволило полностью подтвердить их кумуленовую структуру.

На рис. 4 приведены кривые плотности валентных состояний образцов, полученных дегидрохлорированием пленок ПВДХ при 20° (кривая 1) и при -10° (кривая 2). Отсчет энергии произведен от уровня вакуума. Три ярко выраженных максимума при энергиях 16, 19 и 25 эВ относятся соответственно к дну π -подзоны, потолку и дну σ -подзоны. Верхний край валентной зоны первого образца расположен при энергии 4,5 эВ, а второго — при 7 эВ. Это связано с наличием в первом образце, дегидрохлорированном при 20° , некоторого количества графитной компоненты (уровень Ферми графита имеет энергию 4,5 эВ). Выделение из оже-спектра первого образца вклада графитной компоненты дало ее относительное содержание $\sim 15\%$.

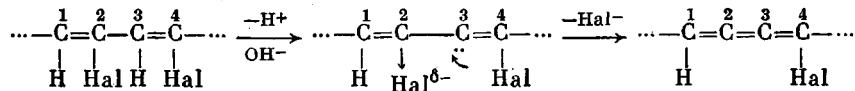
π -Подзона различных цепочечных молекул с числом атомов углерода до 6 находится в диапазоне энергий 7–11 эВ для полиенов, 10–14 эВ — для полинов и 11–16,5 эВ — для кумуленов [25]. Поэтому положение дна π -подзоны обоих образцов при $E_\pi=16$ эВ свидетельствует о кумуленовом характере связей в цепи.

В спектре характеристических потерь пленки ПВДХ, дегидрохлорированной при -10° , наблюдаются максимумы при энергиях 4,1 и 8,1 эВ. Порог функции потерь, соответствующий ширине оптической запрещенной зоны, равен 1 эВ. Такое значение запрещенной зоны согласуется с данными расчета π -электронного спектра кумуленовых цепей [26]. Для полинов характерна более широкая запрещенная зона (2–3 эВ).

Таким образом, данные электронной спектроскопии доказывают кумуленовый тип связи в продуктах дегидрохлорирования ПВДХ.

ИК-спектры продуктов дегидрогалогенирования различных ПВДГ имеют очень много схожих черт (рис. 3, кривые 2, 4, б). Отсюда можно сделать вывод о том, что кумуленовая структура также характерна и для продуктов дегидрогалогенирования ПВДФ и ПВДБ.

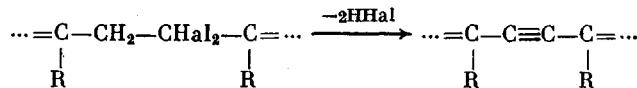
Образование поликумуленовой структуры при дегидрогалогенировании ПВДГ, по-видимому, можно объяснить следующим образом. После отщепления протона от галоидзамещенной полиеновой цепи, образавшейся на первой стадии дегидрогалогенирования, на его месте, согласно приведенному выше механизму, остается свободная пара электронов. Эта пара электронов вызывает смещение электронной плотности от углеродного атома C^3 к атому C^2 , так как двойная связь между атомами C^3 и C^4 препятствует смещению электронной плотности к атому C^4 . В результате перераспределения электронной плотности и экранирующего действия двойной связи $C^3=C^4$ атом галогена при углеродном атоме C^2 приобретает избыточный отрицательный заряд по сравнению с атомом галогена при углеродном атоме C^4 . Вследствие этого отщепление галоид-иона происходит именно от атома C^2 с образованием кумуленовой структуры



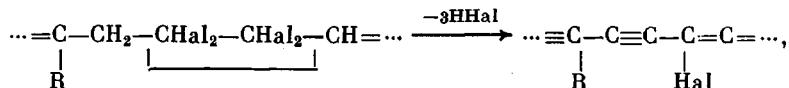
Тройные связи $C \equiv C$, на присутствие которых указывает полоса поглощения в области 2170 см^{-1} в ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования ПВДГ, являются по отношению к конечной поликумуленовой структуре дефектными звеньями. Их образование можно объяснить разновенностью [27] исходных полимеров и протеканием побочных реакций. Так, например, в макромолекулах ПВДХ, по данным спектров ЯКР, присутствует 12,5% звеньев, соединенных по типу «голова — голова» [28]. Протекание побочных реакций сшивания, этоксилирования, а также окисления приводит к увеличению содержания дефектных структур в макромолекулах.

По-видимому, тройные связи $C \equiv C$ образуются в процессе дегидрогалогенирования ПВДГ при отщеплении двух молекул $HHal$ от мономерных

звеньев, находящихся в полимерной цепи между дефектными звеньями



или



звено «голова — голова»

где $R = -OC_2H_5$ или $-(-CH_2-CHal_2-)_n-$ в случае разветвленной структуры полимера.

При сведении доли побочных реакций к минимуму количество тройных связей в продуктах дегидрогалогенирования ПВДГ может служить показателем дефектности структуры исходных полимеров.

Таким образом, химическое дегидрогалогенирование ПВДГ под действием спиртового раствора щелочи в присутствии ТГФ позволяет получать кумуленовую форму карбина — β -карбин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сладков А. М., Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Касаточкин В. И. Открытие 107 СССР // Б. И. 1972. № 6. С. 3.
2. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Смуткина З. С., Хренко-ва Т. М., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 10. С. 1766.
3. Мыльников В. С., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Лунева Л. К., Коршак В. В., Теренин А. Н. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 4. С. 840.
4. Паушкин Я. М., Паниди И. С., Рябцева Н. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 1. С. 101.
5. Перепелкин К. Е., Коршак В. В., Касаточкин В. И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 6. С. 1376.
6. Доброза Н. Б., Ильина М. Б., Шехтер А. Б., Навроцкая В. В., Кудрявцев Ю. П., Снимщикова А. А., Плоткин Л. Л., Силькис Е. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Актуальные вопросы организации, профилактики и хирургического лечения болезней магистральных сосудов». М., 1985. С. 199.
7. Сладков А. М., Касаточкин В. И., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 12. С. 2697.
8. Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Асеев Ю. Г., Недошивин Ю. Н., Касаточкин В. И., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 2. С. 389.
9. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Литовченко Г. Д., Варфоломеева О. Б. А. с. 1159917 СССР // Б. И. 1985. № 21. С. 91.
10. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Под ред. Шварца М. М., 1975. С. 116.
11. Kise H., Ogata H. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3443.
12. Коршак В. В., Матвеева Н. Г. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953. № 2. С. 344.
13. Хеостов В. В., Бабаев В. Г., Гусева М. Б. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 3. С. 887.
14. Morrison R., Boyd R. Органическая химия. М., 1974. С. 156.
15. Chien J. C. W. Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science. Orlando, 1984. P. 320.
16. Bohlmann F., Viehe H.-G. // Chem. Ber. 1955. B. 88. № 7. S. 1017.
17. Miller F. A., Matsubara I. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. № 2. P. 173.
18. Ball W. J., Landor S. R., Punja N. // J. Chem. Soc. C. 1967. № 3. P. 194.
19. Fischer H. // The Chemistry of Alkenes / Ed. by Patai S. L., 1964. P. 1129.
20. Сладков А. М., Коршак В. В., Непочатых В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 1. С. 196.
21. Сладков А. М., Локшин Б. В., Непочатых В. П., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1312.
22. Непочатых В. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1968. 137 с.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 54.
24. Коршак В. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Касаточкин В. И. // Вестн. АН СССР. 1968. № 9. С. 89.
25. Heilbronner E., Maier J. P. // Electron Spectroscopy — Theory Techniques and Applications V. 1 / Ed. by Brundle C. R., Baker A. L., 1977. P. 205.
26. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1835.
27. Коршак В. В. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 4. С. 695.
28. Семин Г. К., Робас В. И., Бабушкина Т. А. // Радиоспектроскопия твердого тела. М., 1967. С. 218.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
16.IV.1987

**SYNTHESIS OF CARBYNE ON THE BASIS
OF POLYVINYLDENE HALIDES**

**Yevsyukov S. Ye., Kudryavtsev Yu. P., Korshak Yu. V.,
Khvostov V. V., Babaev V. G., Guseva M. B.,
Korshak V. V.**

S u m m a r y

Dehydrohalogenation of polyvinylidene halides under the action of the alcohol solution of alkali in the presence of THF has been studied by IR-, electronic Auger spectroscopy and electron energy loss spectroscopy. Chemical dehydrohalogenation results in formation of the cumulene form of carbyne. The mechanism of the reaction is discussed. The scheme of formation of the cumulene structure and triple carbon-carbon bonds is proposed. The absorption of cumulated double bonds in IR-spectra of carbyne is observed near 1600 cm^{-1} .