

А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, В. А. Бабкин, Е. С. Титова,
Г. Е. Заиков, О. А. Пономарев, А. И. Иванов, О. В. Стоянов

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Ключевые слова: полиацетилен, синтез, структура, методы получения, физико-химические свойства, применение.

В обзоре рассмотрены особенности синтеза, структуры, свойства и применение полиацетиленов. Показаны особенности каталитической полимеризации ацетиленов с использованием различных катализаторов. Рассмотрен плазмохимический синтез карбинов. Представлены данные исследования структуры полиацетиленов методом электронной спектроскопии. Представлены результаты изучения морфологии поверхности полиацетилена. Показано влияние методов получения полиацетилена на его свойства.

Keywords: polyacetylene, synthesis, structure, methods of production, physic-chemical properties, application.

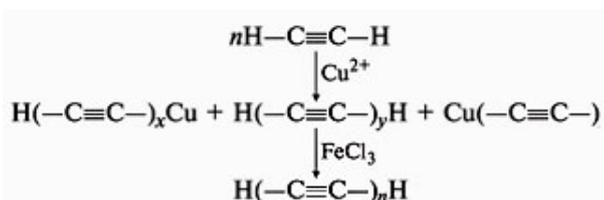
This review covers the features of the synthesis, structure, properties and application of the polyacetylenes. The features of the catalytic polymerization of acetylenes using various catalysts are shown. Plasma-chemical synthesis of carbines is considered. The results of studies of the polyacetylene structures by electron spectroscopy are presented. The results of the study of the surface morphology of polyacetylene is presented. The influence of methods of producing polyacetylene on its properties is shown.

Синтез и структура полиацетилена

Химический элемент периодической системы Д.И.Менделеева - углерод обладает разнообразием уникальных свойств. Именно это является причиной того, что и сам углерод, и его соединения, и материалы на его основе служат объектами фундаментальных исследований и применяются в самых различных областях. До начала 60-х гг. XX в. общепринятым было считать, что существует лишь две формы кристаллического углерода – алмаз и графит, широко распространенные в природе и известные человечеству с древнейших времен.

Вопрос о возможности существования форм углерода с *sp*-гибридизацией атомов неоднократно рассматривался теоретически. Еще в 1885 г. немецкий химик А.Байер пытался синтезировать цепочечный углерод из производных ацетилена ступенчатым методом. Однако попытка Байера получить полиин оказалась неудачной. Он получил углеводород, состоящий из четырех молекул ацетилена, соединенных в цепочку, и оказавшийся чрезвычайно неустойчивым.

А.М.Сладков, В.В.Коршак, В.И.Касаточкин и Ю.П.Кудрявцев [1] при пропускании ацетилена в водно-аммиачный раствор соли Cu(II) наблюдали выпадение черного осадка полиинового соединения углерода линейной формы (окислительная дегидрополиконденсация ацетилена очевидно приводила к полиацетилендам меди). В сухом состоянии этот порошок взрывался при нагревании, а во влажном – при детонации. Схематично[1] процесс окислительной дегидрополиконденсации ацетилена можно записать в следующем виде при $x + y + z = n$:

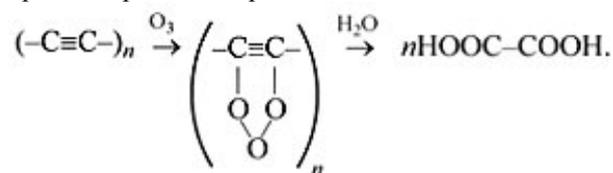


При избытке ионов Cu^{2+} образуется смесь различных полиинов и полиацетиленидов меди различной молекулярной массы. Дополнительное окисление получающихся на этой стадии продуктов (с помощью FeCl_3 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) приводит к образованию полиинов с удвоенной молекулярной массой. Последние уже не взрываются при нагревании и ударе, но содержат большое количество меди. Вероятно, концевые атомы меди стабилизируют полиины за счет комплексообразования.

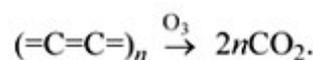
В полиине, очищенном от меди и примесей других компонентов реакционной среды, содержание углерода было 90%. Лишь многочасовое нагревание образцов полиина при 1000°C в вакууме позволило получить аналитически чистые образцы α -карбина. Подобная обработка приводит не только к очистке, но и к частичной кристаллизации полиацетилена.

По предложению А.М.Сладкова такой полиацетилен назвали «карбином»* (от лат. *carboneum* (углерод) с окончанием «ин», принятым в органической химии для обозначения ацетиленовой связи).

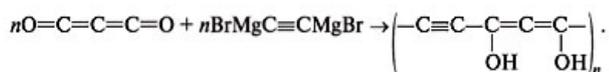
Подтверждением полиинового строения цепочек послужило образование щавелевой кислоты при озонировании карбина:



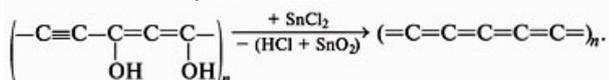
Восстановлением полимерного гликоля получен новый линейный полимер углерода с кумуленовыми связями [2,3], его назвали *поликумулен*. Доказательством такого строения стал тот факт, что при озонировании поликумулена получается только диоксид углерода:



Кумуленовая модификация карбина (β -карбин) была получена по специально разработанному Сладковым двухстадийному методу. На первой стадии проводили поликонденсацию недооксида углерода (C_3O_2) с димагнийдибромацетиленом по типу реакции Гриньяра с образованием полимерного гликоля:

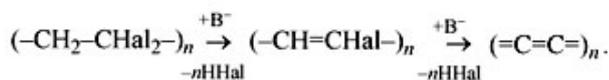


На второй стадии этот полимерный гликоль восстанавливали действием хлорида двухвалентного олова в кислой среде:



Высокомолекулярный кумулен представляет собой нерастворимый темно-коричневый порошок с развитой удельной поверхностью (200–300 м²/г) и плотностью 2,25 г/см³. При многочасовом нагревании при 1000 °С и пониженном давлении поликумулен частично кристаллизуется. В полученном после такого отжига продукте с помощью просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены два типа монокристаллов, соответствующих α - и β -модификациям карбина

Один из наиболее удобных и доступных методов получения карбина или его фрагментов – реакция дегидрогалогенирования некоторых галогенсодержащих полимеров (ГСП). Особенностью этого метода является то, что углеродная цепочка формируется заранее при полимеризации соответствующих мономеров, и при синтезе карбина задача заключается лишь в том, чтобы при полном отщеплении галогеноводорода сохранить эту линейную углеродную цепочку. Исчерпывающее дегидрогалогенирование возможно, если у соседних атомов углерода находятся равные количества атомов галогена и водорода. Поэтому удобными ГСП для получения карбина явились различные поливинилиденгалогениды (бромиды, хлориды и фториды), поли(1,2-дибромэтилен), поли(1,1,2- и 1,2,3-трихлорбутadiены), например:



Реакцию дегидрогалогенирования обычно ведут в присутствии растворов щелочей (B^-) в этаноле с добавлением полярных растворителей. При использовании тетрагидрофурана синтез идет при комнатной температуре, что позволяет избежать протекания побочных реакций. В результате получается аморфная фаза только кумуленовой модификации карбина, причем сначала синтезируется аморфный карбин, из которого путем твердофазной перекристаллизации получают кристаллический β -карбин.

При взаимодействии полиацетилена с металлическим калием при 800 °С и давлении 4 ГПа происходит его исчерпывающее дегидрирование с образованием гидрида калия и углеродной матрицы, содержащей калий. После удаления из продуктов калия (кислотной обработкой) выделяются коричне-

вые пластинчатые кристаллы β -карбина гексагональной формы диаметром ~1 мм и толщиной до 1 мкм.

Карбин также может быть получен различными методами химического осаждения из газовой фазы[4-6].

Плазмохимический синтез карбина. При термическом разложении углеводородов (ацетилена, пропана, гептана, бензола), тетрахлорида углерода, сероуглерода, ацетона в потоке азотной плазмы получают дисперсные углеродные порошки, содержащие карбин. После селективного окисления ароматического углеводорода остаются монокристаллы белого цвета и белые или коричневые поликристаллы. Установлено, что образование карбина не зависит от природы исходного органического соединения, а вот умеренная температура плазмы (~3200 К) и малая концентрация реагентов способствуют процессу.

Лазерная сублимация углерода. В 1971 г. карбин был получен при осаждении на подложку паров отрицательных ионов углерода, полученных лазерным испарением графита. При этом на подложке получился серебристо-белый слой, который, согласно данным рентгеновских и дифракционных исследований, состоит из аморфных и кристаллических частиц карбина со средним размером кристаллитов $>10^{-5}$ см.

Электродуговое осаждение карбина. Испарение в электрической дуге спектрально чистых углей с достаточно медленной полимеризацией и кристаллизацией углеродного пара на поверхности холодной подложки дает продукт, в котором преобладают карбиновые формы углерода.

Ионно-стимулированное осаждение карбина. При ионно-стимулированной конденсации углерода на подложку одновременно или попеременно подается поток углерода и поток ионов инертного газа. Поток углерода получается термическим либо ионным испарением графита. Этот метод позволяет получать карбиновые пленки с разной степенью упорядоченности (от аморфных до монокристаллических слоев), карбины заданной модификации, а также пленки других форм углерода. Отжиг пленок аморфного углерода с различным ближним порядком приводит к кристаллизации различных аллотропных форм углерода, в том числе и карбина.

На основании результатов экспериментов по синтезу карбина методами химического осаждения из газовой фазы Сладков сделал следующие выводы:

- белые осадки карбина получают, вероятно, в наиболее мягких условиях конденсации углерода: достаточно высокий вакуум, малая интенсивность потока и низкая энергия налетающих атомов или групп атомов, небольшая скорость осаждения;
- цепочки, по-видимому, растут перпендикулярно подложке, не сшиваясь между собой;
- возможно, находящиеся в окружающей среде одновалентные гетероатомы стабилизируют цепочки, не позволяя им сшиваться.

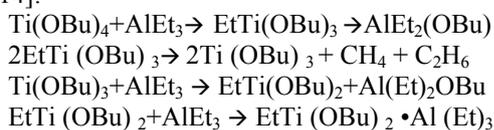
Нагревание стержней из пиролитического графита при температуре 2700–3200 К в среде арго-

на уже через 15–20 с приводит к появлению на концах стержней серебристо-белого налета. Этот налет состоит из кристаллов карбина, что подтверждено данными метода электронной дифракции.

В 1958 г. Натта с сотр. удалось запolyмеризовать ацетилен на каталитической системе $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OC_3H_7)_4$ [7, 8].

Последующие исследования [9-11] привели к получению пленок стереорегулярного полиацетилена. Каталитическая система $Al(Et)_3 - Ti(OBu)_4$ обеспечивает получение пленок полиацетилена преимущественно до 98%.

Пленки полиацетилена образуются на поверхности катализатора или практически на любой подложке, смоченной раствором катализатора (предпочтительно в толуоле), в атмосфере очищенного ацетилена [11]. Рост пленок регулируют температурой и давлением ацетилена [12, 13]. Гомогенную каталитическую систему перед использованием обычно выдерживают при комнатной температуре. При этом происходят реакции созревания катализатора [14]:



Старение катализатора вначале повышает его активность, однако с течением времени выход полиацетилена ПА падает из-за дальнейшего восстановления титана:



Если синтез проводят при низкой концентрации катализатора, образуется желеобразный продукт красного цвета, состоящий из спутанных фибрилл размером до 800 Å. Из разбавленных гелей сублимацией растворителя при температуре ниже температуры его замерзания, удается получить пенообразный материал с плотностью от 0,04 до 0,4 г/см³ [15].

Исследование зависимости скорости образования пленок полиацетилена от концентрации катализатора и давления ацетилена позволило найти оптимальное соотношение компонентов катализатора $Al/Ti = 4$; повышение этого соотношения до 10 приводит к увеличению размеров фибрилл [16].

Падение скорости реакции в конце процесса объясняется ухудшением диффузии мономера через слой пленки, образующейся на поверхности катализатора [17]. В процессе синтеза пленка образуется одновременно на стенках колбы и на поверхности каталитического раствора, в верхнем слое накапливается гель, а на дне реактора оседает порошок полиацетилена. Молекулярная масса (М) порошка ниже, чем геля, и понижается с ростом концентрации катализатора до 400–500 [18]. Молекулярная масса желеобразного полиацетилена незначительно уменьшается с ростом концентрации катализатора и растет от $2 \cdot 10^4$ до $3,6 \cdot 10^4$ при повышении температуры от -78 до -10° . Молекулярная масса полиацетилена в пленке вдвое меньше, чем в геле [19].

Большая чувствительность катализатора к примесям не позволяет однозначно оценить влияние

различных факторов на M_n полиацетилена. Низкомолекулярные продукты с $M_n \sim 1200$ образуются при проведении синтеза в среде водорода [20]. Значительное влияние на M_n оказывает концентрация ацетилена: при увеличении его давления до 760 мм рт. ст. M_n возрастает до 120 000 [14, 21]. По-видимому, неоднородность субстрата, возникающая из-за несовершенства техники синтеза, является причиной некоторой невоспроизводимости свойств полученных полимеров. Предполагается, что синтез осуществляется на «поверхности» каталитических кластеров. Исследование методом ЭПР позволило различить в катализаторе до 4-х типов комплексов [22].

В результате образуется полиацетилен цис-трансoidalной структуры. Образование транс-структуры при высоких температурах объясняется термической изомеризацией, предшествующей кристаллизации цепей. Альтернативная возможность — транс-раскрытие тройной связи в каталитическом комплексе для переходного состояния запрещена стерически [22, 23]; более подробно структура комплекса и кинетика полимеризации рассмотрены в работах [14, 24].

Паршаков А.С. с соавторами [25] предложили новый метод синтеза органо-неорганических композитов - наноразмерных кластеров переходных металлов в органической матрице - путём реакций соединений переходных металлов высших степеней окисления с мономерами, которые на первой стадии выступают в качестве восстановителя, а образующиеся при этом кластеры металлов низших степеней окисления используются для катализа полимеризации мономера с образованием органической матрицы.

При этом установлено, что при взаимодействии $MoCl_5$ с ацетиленом в неполярных средах происходит выделение HCl , понижение степени окисления молибдена и образование металлоорганических наноразмерных кластеров, в которых методом EXAFS-спектроскопии обнаружены два расстояния $Mo-Mo$. В координационной сфере Mo имеются два неэквивалентных атома хлора и атом углерода. На основании результатов MALDI-TOF масс-спектрометрии сделано заключение, что кластер молибдена имеет 12 или 13-атомный металлический остов и его состав может быть выражен формулами $[Mo_{12}Cl_{24}(C_{20}H_{21})^-]$ или $[Mo_{13}Cl_{24}(C_{13}H_8)]^-$.

Совокупность результатов ИК-, Raman-, MAS ЯМР-¹³C- и РФЭС привела к выводу, что органическая часть композита представляет собой полиацетилен транс-трансoidalной структуры. Полимерные цепи сшиты, а наряду с сопряжёнными двойными связями, присутствуют линейные фрагменты кумулированных двойных $-HC=C=CH-$ и тройных $-C \equiv C-$ связей. Здесь уместно заметить, что для более глубокого изучения получаемых структур необходимо выполнить систематические квантово-химические расчеты на наноразмерных различных мономеров-ацетиленов а также исследовать механизмы элементарных актов полимеризации, как например, это сделано в работах [53-61]. для других мономеров.

Реакции $NbCl_5$ с ацетиленом также применены для синтеза органо-неорганических композитов,

содержащих в органической матрице кластеры переходных элементов не только VI, но других групп периодической системы.

Для получения органо-неорганических композитов с достаточно высокой концентрацией металла, в качестве исходных использовали насыщенные при комнатной температуре растворы MoCl_5 в бензоле или толуоле. Через эти растворы в течение 4-6 ч пропускали ацетилен, предварительно очищенный и осушенный от воды и возможных примесей. По мере пропускания ацетилена цвет раствора менялся от темно-жёлто-зелёного до чёрного, раствор нагревался, превращался в гель чёрного цвета и через некоторое время температура снижалась до комнатной. Реакция сопровождалась выделением HCl . О полноте взаимодействия пентахлорида с ацетиленом судили по прекращению его выделения.

По окончании пропускания ацетилена осаждался гелеобразный осадок, его отфильтровывали в атмосфере аргона, промывали сухим растворителем и высушивали под вакуумом.

Полученные вещества – мелкодисперсные порошки чёрного цвета, нерастворимые в воде и в обычных органических растворителях.

По данным ПМР, растворы после отделения осадка представляли собой чистый растворитель, т.е. образующиеся соединения молибдена и продукты олигомеризации ацетилена сосаждались полностью. В зависимости от скорости и времени пропускания ацетилена состав продуктов несколько отличался по содержанию углерода, при этом отношение C:H сохранялось близким к единице, а Cl:Mo – близким к двум. Состав продуктов реакции в бензоле и толуоле отличался незначительно (табл.1.) и был близок к $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$.

Таблица 1 - Данные элементного анализа продуктов реакции MoCl_5 с ацетиленом в бензоле и толуоле

Растворитель	Содержание, масс. %			
	C		H	
	Получ.	Рассч.	Получ.	Рассч.
Бензол	65,94	64,67	5,38	5,32
Толуол	66,23		5,24	
Растворитель	Содержание, масс. %			
	Cl		Mo	
	Получ.	Рассч.	Получ.	Рассч.
Бензол	11,70	12,73	16,98	17,22
Толуол	11,87		16,66	

Наличие на дифрактограммах выделенных продуктов широкого максимума на малых углах позволяло предполагать рентгеноаморфное или нанокристаллическое строение полученных веществ. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было обнаружено, что вещества имеют низкую кристалличность и нефибриллярную морфологию (см. рис. 1а, с.10, [52].)

1.2 Физико-химические свойства и применение полиацетилена

По результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ) размер частиц можно оценить в пределах

10÷15 нм (см.рис.1б,с.10 [52]). С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что минимальный размер морфологического элемента $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$ составляет 1÷2 нм.

По данным ДТГ вещества устойчивы и не летят в высоком вакууме и инертной атмосфере до 300°С. На основании масс-спектральных исследований предполагается также образование структур $[\text{Mo}_{12}\text{Cl}_{24}(\text{C}_{20}\text{H}_{21})]^-$ и $[\text{Mo}_{13}\text{Cl}_{24}(\text{C}_{13}\text{H}_8)]$.

Спектр ЭПР композита $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$ при 300°К (см. рис.2а, с.11, [52].) состоит из двух изотропных линий. Интенсивная линия $g = 1,935$ отнесена к неспаренным электронам атомов молибдена. Наблюдаемая величина g -фактора сравнима со значениями для некоторых соединений трёхвалентного молибдена, например, в $\text{K}_3[\text{InCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где ион молибдена $\text{Mo}(+3)$ изоморфно замещает $\text{In}(+3)$, значение g -фактора составляет $1,93\pm 0,06$.

Линия незначительной интенсивности с $g = 2,003$, близким к g -фактору свободного электрона - 2,0023, была отнесена к неспаренным электронам атомов углерода полиацетиленовой матрицы. Поскольку интенсивность сигнала электронов атомов молибдена существенно выше, чем электронов атомов углерода матрицы, можно заключить, что основной вклад в парамагнитные свойства композита вносят неспаренные электроны атомов молибдена. При переходе от X- к высокочастотному W-диапазону спектр). ЭПР, снятый в непрерывном режиме при 30 К, (см. рис.2б, с.11, [52]) несколько изменился. Наблюдаемые три широкие линии неспаренных электронов атомов молибдена были отнесены к трём осевым компонентам с $g_1=1,9528$, $g_2=1,9696$ и $g_3=2,0156$ соответственно. Неспаренным электронам атомов углерода полиацетиленовой матрицы отвечает узкий сигнал $g = 2,0033$. В импульсном режиме съёмки спектров ЭПР при 30 °К (см. рис.3, с.12, [52]). эта линия расщепляется на два сигнала с $g_1 = 2,033$ и $g_2 = 2,035$. Наличие двух сигналов ЭПР свидетельствует о существовании в полиацетиленовой матрице двух типов парамагнитных центров различной природы, которые могут быть отнесены к различию в их геометрическом окружении или к локализованным и делокализованным неспаренным электронам атомов углерода полиацетиленовой цепи. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости χ_r в области температур 77÷300 К показало, что при снижении температуры от комнатной до 108 К величина магнитной восприимчивости образцов находится в пределах чувствительности прибора или практически отсутствует. Ниже этой температуры образец начинал проявлять магнитную восприимчивость, которая при дальнейшем снижении температуры резко возрастала.

Поскольку магнитная восприимчивость транс-полиацетилена подчиняется закону Кюри и очень мала по абсолютной величине, то сопоставление температурного хода χ_r композита и чистого транс-полиацетилена позволяет заключить, что основной вклад в магнитную восприимчивость исследованных образцов вносят неспаренные электроны атомов молибдена в кластере. Резкое возрастание

магнитной восприимчивости ниже 108 К может быть связано с уменьшением обменных взаимодействий между атомами металла.

Величина электропроводности прессованных образцов $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$, измеренная при постоянном токе при комнатной температуре - $(1,3 \div 3,3) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ находится в диапазоне значений для транс-полиацетилена и характеризует композит как слабый диэлектрик или полупроводник. Установленная величина проводимости образцов при переменном токе $\sigma = (3,1 \div 4,7) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ может отвечать наличию ионной (протонной) проводимости, что может быть связано с присутствием подвижных атомов водорода в структуре полимера.

Исследование состава, строения и свойства продуктов взаимодействия NbCl_5 с ацетиленом в бензольном растворе и непосредственно близки и несколько различаются содержанием углерода (табл. 2).

Таблица 2 - Данные элементного анализа продуктов взаимодействия NbCl_5 с ацетиленом в растворе и при непосредственном взаимодействии

Содержание, масс. %							
С		Н		Cl		Nb	
По-луч.	Рассч.	По-луч.	Рассч.	По-луч.	Рассч.	По-луч.	Рассч.
В растворе							
45,00	45,20	3,60	3,76	20,50	22,20	26,50	28,80
При непосредственном взаимодействии							
41,60	45,20	4,02	3,76	22,81	22,20	27,78	28,80

На основании полученных данных веществам может быть приписана формула $\text{NbCl}_{2\pm 0,1}(\text{C}_{12\pm 1}\text{H}_{12\pm 0,1})$, а взаимодействие описано уравнением:



На дифрактограмме $\text{NbCl}_{2\pm 0,1}(\text{C}_{12\pm 1}\text{H}_{12\pm 1})$ наблюдалась широкая линия при $2\theta = 23-24^\circ$, что позволяло предполагать нанокристаллическое строение полученных продуктов.

Изучение морфологии поверхности $\text{NbCl}_{2\pm 0,1}(\text{C}_{12\pm 1}\text{H}_{12\pm 1})$, полученного путем непосредственного взаимодействия, методом СЭМ показало, что частицы имеют преимущественно сферическую форму, и их размеры составляют менее 100 нм (см. рис. 4, с. 13, [52]).

Глобулярная форма частиц и их небольшой размер свидетельствуют о большой величине их удельной поверхности, что согласуется с высокой каталитической активностью $\text{NbCl}_{2\pm 0,1}(\text{C}_{12\pm 1}\text{H}_{12\pm 1})$.

Однако во многих случаях в результате синтеза образуются фибриллы [24], морфология пленок полиацетилена практически не зависит от условий синтеза. Однако [14, 24] в зависимости от этих условий диаметр фибрилл может изменяться и обычно составляет 200-800 Å. При выращивании пленок на подложках размер фибрилл уменьшается. Такой же эффект наблюдается при получении полиацетилена в среде других полимеров. Особенно сильно на размер фибрилл влияет время выдержки (старения)

катализатора; с увеличением времени старения размер фибрилл увеличивается. Подробное исследование роста фибрилл на тонких пленках методом просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить микрофибриллярные разветвления на основной фибрилле (размером 30-50 Å) и утолщения в местах ее зацепления, а также наличие колец на концах фибрилл.

Было показано, что существенных изменений в морфологии пленки при изомеризации полиацетилена не наблюдается. Пленка состоит из произвольно расположенных фибрилл, которые иногда собираются в более крупные образования [23]. Образование пленки, по-видимому, является следствием взаимодействия фибрилл между собой за счет адгезионных сил [26-28].

Большой практический интерес представляет каталитическая система $\text{AlR}_3\text{-Ti}(\text{oBu})_4$ (неолепил), [48]. Получающийся на ней при -60° ПА обладает волокнистой структурой и может перерабатываться обычными, принятыми в технологии полимеров методами. При использовании «смешанного катализатора» размер частиц увеличивается от 100 до 500 Å и наблюдается увеличение плотности пленок. Фильтрацией суспензии можно получить пленки любых размеров. Пленки на различных подложках, обладающих хорошими адгезионными свойствами, можно получить распылением геля. Полимер легко допируется AsF_5 , FeCl_3 , I2 и другими электроноакцепторами; предварительные испытания показали некоторые преимущества таких материалов при использовании их в аккумуляторах [48]. Гели ПА с аналогичными свойствами, полученные на других каталитических системах, представляют большой практический интерес [49]. В патентной литературе [50] имеются сведения о технологических приемах изготовления пленок ПА из гелей с диаметром частиц 0,01 - 1 мм, получающихся в присутствии «смешанного катализатора» в интервале температур от -100 до -48° . Эти результаты свидетельствуют о возможности перехода к достаточно простой и дешевой технологии непрерывного процесса получения пленок ПА. Сравнительно доступными катализаторами являются WC16 и MoCl15 , в присутствии которых ацетилен полимеризуется при 20° и давлении до 14 атм. Однако полученные полимеры содержат карбонильные группы, что обусловлено, по-видимому, присутствием кислорода, и обладают низкой молекулярной массой [51]. Более перспективны для получения пленочных материалов комплексные системы, включающие дополнительно к WC16 или MoCl15 тетрафенилолово. На поверхности концентрированного раствора ванадиевого катализатора образуется пленка ПА преимущественно (па 90%) транс-структуры с «волокнистой морфологией». Диаметр фибрилл полимера, получаемого на катализаторе MoCl_5 — Ph_4Sn , может варьировать в пределах 300—10 000 Å; в случае катализатора WC16 — Ph_4Sn он достигает $1,2 \cdot 10^5$ Å [30].

Исследование кинетики полимеризации ацетилена на катализаторах $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Al}(\text{Et})_3$, WC1 , PhtSn , MoCl_5 — PhtSn , $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CeH}_5)$, показало, что скорость процесса падает в указанном ряду [31].

Пленки, дотированные различными акцепторами $[\text{CH}(\text{SbF}_5)_{0,7}]_n$, $[\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_{0,8}]_m$ — имели проводимость $10\text{—}20$ (Ом·см) $^{-1}$ при 20° [53].

Новым оригинальным методом получения пленок ПА в гране-форме является полимеризация 7,8-бис(трифторметил)трицикло [4,2,2,0]дека-3,7,9-триена (ВТФМ) с раскрытием цикла. Полимеризация происходит на каталитической системе $\text{WC1}_6\text{—Sn}(\text{CH}_3)_4$, осажденной на поверхности реактора. Пленка форполимера в результате нагревания в вакууме при $100\text{—}150^\circ$ отщепляет трифторметилбензол с образованием серебристой пленки ПА. Плотность полимера достигает $1,1$ г/см 3 и приближается к флотационной плотности ПА, полученного другими способами. По данным [54, 55], получаемый этим способом аморфный ПА имеет полностью транс-конфигурацию и не обладает волокнистой структурой. Согласно ИК-спектроскопическим данным, в полимере присутствуют остатки 1,2-бис(трифторметилбензола). Кристаллические пленки ПА с моноклинной сингонией и $\beta = 91,5^\circ$ получают при длительном нагревании форполимера на сетках электронного микроскопа при 100° в вакууме. Усовершенствование метода позволило получить пленки и полностью ориентированного кристаллического ПА [57]. В дальнейшем были разработаны способы синтеза полимеров из других мономеров. Аналогичные по составу пленки были получены полимеризацией в газовой фазе винилацетилена в присутствии SbF_5 . Проводимость пленок увеличивалась до 10^{-3} (Ом·см) $^{-1}$ с ростом концентрации SbF_5 , однако достигнуть металлического состояния не удалось.

Практически все перечисленные выше методы синтеза, позволяющие получить ПА с высокой молекулярной массой, приводят к образованию нерастворимых полимеров. Их нерастворимость объясняется, наряду с высоким межмолекулярным взаимодействием, образованием сетчатых структур. Для полимеров, полученных на циглеровских каталитических системах, степень сшивки по данным ЯМР составляет $3\text{—}5\%$, что подтверждается результатами озонлиза. Квантовохимические расчеты подтверждают, что в процессе изомеризации образуются межмолекулярные связи, приводящие к возникновению неспаренного электрона.

Наиболее доступным и перспективным методом синтеза ПА линейной структуры является полимеризация ацетилена в присутствии металлов VIII группы в сочетании с восстановителями (катализатор Латинджера). Полиацетилен высокой кристалличности получен полимеризацией ацетилена на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$ при соотношении компонентов $1 : 2$. Для предотвращения гибели катализатора оба компонента вводят в субстрат, содержащий мономер. Повышение температуры и концентрации боргидрида натрия приводит к частичному восстановлению полимера. Активность комплексов никеля можно значительно повысить, если полимеризацию вести в присутствии NaBH_2 . Полученные при низких температурах кристалличе-

ские полимеры не содержат фибрилл; кристаллиты имеют размеры до 70Å .

Хлорирование свежеприготовленных полимеров при низких температурах позволяет получать растворимые хлорполимеры с молекулярной массой $(2\text{—}5) \cdot 10^4$ [27, 79]. Хотя авторы утверждают, что при низкотемпературном хлорировании, в отличие от гидрирования, не происходит деструкции полимера, при соответствующем подборе температуры и растворителя получаемые хлорированные полимеры имеют молекулярную массу до $2,5 \cdot 10^5$; деструкция более заметна при хлорировании на свету и при повышенной температуре. Доказательством линейной структуры ПА является то, что растворимые иодированные полимеры получают с иодированием суспензии ПА в этаноле.

Систематические исследования методов синтеза ПА позволили разработать достаточно простой и удобный метод получения пленок на различных подложках, смоченных эфирным раствором катализатора. Недостатками этих пленок, так же как и пленок, полученных методом Ширакавы [24, 25], являются трудность их очистки от остатков катализатора и зависимость свойств от толщины пленок. Гораздо более технологичны методы получения пленок ПА распылением предварительно очищенных от остатков катализатора гелей ПА в токе инертного газа или поливом гомогенизированных гелей [49]. Свойства таких пленок зависят от условий их формирования. «Свободные» пленки толщиной до $2\text{—}3$ мм получают фильтрацией под давлением в инертной среде гомогенизированной суспензии с содержанием ПА $5\text{—}10$ г/л, образующейся в органических средах при низких температурах в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$. Пленки, полученные распылением в потоке инертного газа, однородны, имеют хорошую адгезию к подложкам из металлов, полиуретана, полиэфиров полиэтилентерфталатов, полиимида и др.

Суспензия ПА с течением времени значительно меняет свои свойства. В инертной среде при температуре выше -20° наблюдается сшивка и агрегация фибрилл, что приводит к снижению скорости окисления и хлорирования. Особенно значительно изменяется морфология пленок при старении суспензии в присутствии влаги и кислорода: увеличивается диаметр фибрилл, уменьшается их длина, образуются разрывы и узлы. Двухнедельная выдержка суспензии ПА не изменяет ее свойств.

Получение растворимых полимеров с системой сопряженных связей и большой молекулярной массой практически затруднено из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, однако достаточно высокомолекулярный ПА удалось получить в виде мелкодисперсных частиц при проведении синтеза на катализаторе Латинджера в присутствии поверхностно-активных веществ, в основном сополимеров стирола и полиэтилена с полиэтиленоксидом. К катализатору и сополимеру в растворе смеси циклогексан — тетрагидрофуран прибавляли ацетилен при -60° и нагревали до -30° . При этом образовывались устойчивые коллоидные растворы с частицами сферической формы размером от 40 до f

2000 А; плотность выделенных пленок 1,15 г/см³. Коллоидные растворы ПА удается получить в присутствии других полимеров, препятствующих агрегации образующихся молекул ПА. Полиацетилен, полученный "в присутствии металлов VIII группы в сочетании с NaBH₄, обладает практически такой же морфологией, как и полимер, синтезированный методом Ширакавы [25]. Размеры фибрилл лежат в пределах 300—800А и зависят от концентрации катализатора, температуры синтеза и среды [27]. На термогравиметрических кривых ПА имеются два экзотермических пика при 145 и 325° [16]. Первый из них соответствует необратимой цис-транс-изомеризации. При 325° происходит миграция водорода, обрыв цепи и сшивка ПА без образования летучих продуктов; цвет полимера становится коричневым, и появляется большое количество дефектов, что находит отражение в появлении в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для CH₂-, CH₃-, —C = C— и —C₂H₅-групп [16]. Предполагается, что в интервале температур 280—380° происходит структурирование полимера. Экзотермические пики в области 425 и 440э соответствуют частично разложению ПА; при 720° теряется 72% исходной массы ПА. Основными продуктами разложения ПА являются бензол, водород и низшие углеводороды [15]. При нагревании ПА на воздухе до 90° уже через несколько часов его кристалличность снижается, а через 70 ч получается коричневое аморфное вещество, подобное купрену.

Каталитическое гидрирование полиацетилена приводит к образованию сшитого продукта [29]. Неслитые и растворимые продукты получают в случае гидрирования полиацетилена, допированного щелочными металлами [30,31]. Полиацетилены участвуют и в окислительно-восстановительных реакциях, которые происходят при их обработке сильными окислителями и восстановителями (иодом, бромом, AsF₅, Na-нафталином с целью существенного увеличения электропроводности [32].

Практическое использование полиацетилена осложняется его легкой окисляемостью кислородом воздуха [33]. Окислению легко подвергается полимер, полученный полимеризацией ацетилена [34, 35]. Причем, цис- или транс-(CH)_x на воздухе или в кислороде примерно за час подвергается необратимой окислительной деструкции [36, 37]. Предельное значение увеличения веса полиацетилена за счет поглощения (абсорбции) кислорода из воздуха при окислении при комнатной температуре составляет 35% [33], а получаемый продукт характеризуется формулой [(C₂H₂)O_{0,9}]_n. Легкость процесса окисления зависит от морфологии полимера и изменяется в ряду: кристаллическая часть < аморфная составляющая < поверхность фибрилл [35]. Поглощение кислорода начинается на поверхности фибрилл, а затем проникает вглубь. Полиацетилен глобулярной морфологии более стабилен к воздействию O₂, чем полимер фибриллярной структуры [38].

Полиацетилен, полученный полимеризацией ацетилена на катализаторах Циглера–Натта, после допирования Cl₂, Br₂, I₂, AsF₅ становится полупроводником в форме гибких, серебристых пленок «ор-

ганических металлов» [39]. Допирование иодом аморфных образцов повышает до 6·10⁻⁵, а кристаллических – до 7·10² Ом⁻¹·см⁻¹ [40]. Эту, наиболее высокую электрическую проводимость такого полиацетилена по сравнению с полученными другими способами, авторы [41] объясняют присутствием остатков катализатора. По их мнению, концентрация структуры sp³ – гибридных атомов углерода сравнительно мало влияет на проводимость по сравнению с влиянием остатков катализатора. Допирование иодом пленок полиацетилена, полученных метатезисной полимеризацией циклооктатетраена, приводит к возрастанию их электропроводности с 10⁻⁸ до 50–350 Ом⁻¹·см⁻¹ [42], а у полученных полимеризацией бензвалена с раскрытием цикла с 10⁻⁸–10⁻⁵, до 10⁻⁴–10⁻¹ Ом⁻¹·см⁻¹ [43].

При воздействии давления на полиацетилен, полученный полимеризацией ацетилена [44] и межфазным дегидрохлорированием ПВХ [45], происходит повышение проводимости. Для допированного иодом кристаллического поливинилена – продукта превращения ПВХ обнаружено аномально большое (до десяти порядков) скачкообразное увеличение электропроводности при приложении нагрузки [46].

Магнитные свойства полиацетилена существенно зависят от конфигурации цепей [47]. В спектрах ЭПР полимеризационного полиацетилена наблюдается синглетная линия с g-фактором 2.003 [48] и шириной линии (ΔH) от 7 до 9.5 Э для цис-изомера [49] и от 0.28 до 5 Э для транс-изомера [50]. По другим данным [47], для цис-изомера, синтезированного полимеризацией ацетилена при 195 К, сигнал ЭПР с g-фактором = 2.0025 не наблюдается. Этот сигнал появляется при повышении температуры полимеризации, когда содержание транс-изомера в виде коротких цепочек в основном на концах молекул составляет 5–10% масс [51]. Морфология полиацетилена также оказывает влияние на парамагнитные свойства. Концентрация ПМЦ в аморфном полиацетилене составляет ~1018 спин/г, а в кристаллическом – 1019 спин/г [51].

Литература

1. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П. Диплом на открытие № 107. Бюлл. изобрет., 1972, № 6
2. Коршак В.В., Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Усынбаев К. О синтезе и свойствах полиацетилена. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1342
3. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. М.: Наука, 2003. 152 с.
4. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. Аллотропия углерода. Природа, 2003, № 8, с. 66.
5. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода. Природа, 1969, № 5, с. 37.
6. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. Карбин – третья аллотропная форма углерода. Известия АН. Сер. Химическая, 1993, № 3, с. 450.
7. Natta G., Pino P., Mazzanti G. Пат. Hal. 530753 Италия//С. А. 1958. V. 52. P. 15128.
8. Natta G., Mazzanti G., Corradini P.//АШ Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.Rend. 1958. V. 25. P. 2.
9. Watson W. H., Memodic W. C, Lands L. G.//3. Polym. Sci. 1961. V. 55. P. 137.
10. Shirakawa H., Ikeda S.//Polym. J. 1971. V. 2. P 231.

11. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 11.
12. Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
13. Wegner G. // Macromol. Chem. 1981. V. 4. P. 155
14. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 2787.
15. Wnek G. E., Chien J. C., Karasz F. E. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17. P. 779.
16. Aldissi M. // Synthetic Metals. 1984. V. 9. P. 131
17. Schue F., Aldissi A. // Colloq. Int. Nouv. Orient. Compos. Passifs. Mater. Technol. Mises Ouvre. Paris. 1982. P. 225.
18. Schen M. A., Karasz F. E., Chien J. C. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 217.
19. Chien J. C. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 93.
20. Saxman A. M., Liepins R., Aldissi M. // Progr. Polym. Sci. 1985. V. 11. P. 57.
21. Chien J. C., Karasz F. E., Schen M. A., Hirsch T. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1694.
22. Chien J. C., Karasz F. E., McDiarmid A. G., Heeger A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 45
23. Chien J. C. // Polymer News, 1979. V. 6. P. 53.
24. Dandreaux G. F., Galuin M. E., Wnek G. E. // J. Phys. 1983. V. 44. P. C3—135; Tripathy S. K., Rubner M., Emma T. et al. // Ibid. 1983. V. 44. P. C3—37.
25. Паршаков А.С. Автореферат кандидатской диссертации // Взаимодействие пентохлорида молибдена с ацетиленом – новый способ синтеза наноразмерных композиционных материалов. М.: ИОНХ РАН. 2010; Е.Г.Ильин, А.С. Паршаков, А.К. Буряк, Д.И. Кочубей, Д.В. Дробот, В.И. Нефёдов // ДАН, 2009, Т.427, №5, С.641-645.
26. Матнишян А.А. Успехи химии. 1988. Т.57 вып.4. С.656-683.
27. Natta G., Pino P., Mazzanti G. Пат. Hal. 530753 Италия // С. А. 1958. V. 52. P. 15128.
28. Natta G., Mazzanti G., Corradini P. // АИШ Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 1958. V. 25. P. 2.
29. Chasko B., Chien J. C. W., Karasz F. E., Mc Diarmid A. G., Heeger A. J. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. № 24. P. 480–483
30. Shirakawa H., Sato M., Hamono A., Kawakami S., Soga K., Ikeda S. // Macromol. Chem. 1980. V. 13. № 2. P. 457–459.
31. Soga K., Kawakami S., Shirakawa H., Ikeda S. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1980. V. 1. № 10. P. 643–646.
32. Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019–2037.
33. Кобрянский В. М., Зурабян Н. Ж., Скачкова В. К., Матнишян А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 503–505
34. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. –272 с
35. Yang X.-Z., Chien J. C. W. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 859–878.
36. Mc Diarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., et al. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 248–249.
37. Gibson H., Pochan J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 242–247.
38. Kobryanskii V. M. // Mater. Sci. 1991. V. 27. № 1. P. 21–24. 33.
39. Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. // Electron. Mater. 1981. V. 10. № 4. P. 683–702.
40. Heeger A. J., Mc Diarmid A. G., Moran M. J. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 862.
41. Arbuckle G. A., Buechelev N. M., Valentine K. G. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 5. P. 569–572
42. Korshak J. V., Korschak V. V., Kanischka Gerd, Hocker Hartwig // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 10. P. 685–692.
43. Swager T. M., Grubbs R. H. // Synth. Met. 1989. V. 28. № 3. D57–D62. 51.
44. Matsushita A., Akagi K., Liang T.-S., Shirakawa H. // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 447–448
45. Салимгареева В. Н., Прочухан Ю. А., Санникова Н. С. и др. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 4. С. 667–672.
46. Леплянин Г. В., Колосницын В. С., Гаврилова А. А. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1411–1412
47. Журавлева Т. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 128–147
48. Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R., Heeger A. J., McDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1132–1136.
49. Bernier P., Rolland M., Linaya C., Disi M., Sledz I., Fabre I. M., Schue F., Giral L. // Polym. J. 1981. V. 13. № 3. P. 201–207.
50. Holczer K., Boucher J. R., Defreux F., Nechtschein M. // Chem. Scripta. 1981. V. 17. № 1–5. P. 169–170.
51. Криничный В. И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 1. С. 84
52. Ponomarev O. A., Rakhimov A. I., Rakhimova N. A., Titova E. S., Babkin V. A., Zaikov G. E. Polyacetylene. Synthesis, Structure and Application. c. Volgograd. Publisher of Volgograd State University. 2013. pp. 81.
53. Babkin V. A., Zaikov G. E. Nobel laureats and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New York. Nova Science Publisher. 2010. pp. 351
54. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[3, 1, 0]гексана методом АВ INITIO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012 г., №13, с. 109-110
55. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[4, 1, 0]гептана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012 г., №13, с. 111-112
56. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Карпушова С. Е., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[5, 1, 0]октана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, С. 113-114
57. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Дмитриев В. Ю., Темникова Н. Е., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6, 1, 0]нона методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, С. 115-116.
58. Бабкин В. А. и др. Квантово-химический расчет молекулы п-метоксиаллилбензола и 3-фенилбутена-1 методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013, Т16, №3, с.9-11.
59. В.А.Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, С.С. Потапов, Ю.А. Сангалов. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов. Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011 г., 71 с.
60. В.А.Бабкин, Р.Г.Федунов. Компьютерные нанотехнологии прикладной квантовой химии. г. Волгоград. Изд-во ВолГУ, 2008, с.135.
61. В.А.Бабкин и др. Квантовохимический расчет стирола и его производных методом АВ INITIO. Волгоград. Изд-во ВолГУ, 2013 г., с.107.

© **А. И. Рахимов** - д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та, organic@vstu.ru; **Н. А. Рахимова** - д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского фил. Волгоградского госуд. технич. ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **Е. С. Титова** – канд. хим. наук, доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та; **Г. Е. Заиков** – проф., Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru; **О. А. Пономарев** – д-р физ.-мат. наук, проф., Институт математических проблем биологии РАН, olegron36@mail.ru; **А. И. Иванов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. теоретической физики и волновых процессов Волгоградского госуд. технич. ун-та, tf@volsu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологий пластических масс КНИТУ.