

УДК 678.743 : 542.944.6

© 1991 г.

## ХИМИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*Евсюков С. Е., Кудрявцев Ю. П., Коришак Ю. В.*

Обзор посвящен методу дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров как способу получения полимеров с системой сопряженных кратных связей. Описаны различные дегидрогалогенирующие агенты, рассмотрены механизм, кинетика и структура продуктов реакции. Библиография — 159 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	764
II. Дегидрогалогенирование под действием щелочей . . . . .	765
III. Дегидрогалогенирование под действием алколюлятов щелочных металлов . . . . .	776
IV. Дегидрогалогенирование под действием аминов . . . . .	778
V. Дегидрогалогенирование под действием диметилформамида . . . . .	782
VI. Дегидрогалогенирование под действием комплексов N-замещенных амидов с солями металлов . . . . .	784
VII. Дегидрогалогенирование под действием амидов щелочных металлов . . . . .	789
VIII. Дегидрогалогенирование под действием 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундецена-7 . . . . .	790
IX. Некоторые другие дегидрогалогенирующие агенты . . . . .	793

### I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция дегидрогалогенирования галогенсодержащих соединений детально изучена в органической химии [1] и широко применяется для синтеза ненасыщенных соединений [2].

В химии высокомолекулярных соединений большинство работ по изучению дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров проводилось ранее с целью поиска эффективных стабилизаторов для этих полимеров, главным образом — для поливинилхлорида (ПВХ), вследствие их низкой термо- и светостойкости. Термодеструкции ПВХ посвящен ряд обзоров [3—18].

Известно несколько способов дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров [3]. Однако термическое и фотодегидрогалогенирование, а также дегидрогалогенирование под действием рентгеновского и  $\gamma$ -излучений приводит к образованию сшитых продуктов с короткими последовательностями сопряженных кратных связей. Дегидрогалогенирование под действием химических агентов позволяет получать значительно более длинные участки сопряжения, особенно — в мягких условиях (при пониженных температурах).

В начале 60-х г. в научной литературе стали появляться работы, в которых целенаправленно дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров изучалось как метод получения полимеров, содержащих в основной цепи систему сопряженных кратных связей. К настоящему времени в этой области полимераналогичных превращений накоплен значительный экспериментальный опыт. Однако обзоры, посвященные химическому дегидрогалогенированию полимеров, в литературе отсутствуют. Поэтому

целью настоящего обзора является обобщение литературных данных по дегидрогалогенированию галогенсодержащих полимеров под действием различных химических агентов, рассмотрение структуры продуктов реакции, а также механизмов и кинетики протекающих процессов.

## II. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Гидроксиды щелочных металлов, главным образом Na и K, широко применяются в качестве дегидрогалогенирующих агентов. Однако водные растворы NaOH и KOH эффективно реагируют с галогенсодержащими полимерами только при высоких температурах. Так, например, для полного дегидрохлорирования ПВХ водными растворами NaOH и KOH реакцию приходится проводить при 250—270° С [19]. При таких температурах значительно увеличивается доля побочных реакций сшивки и окисления образующихся последовательностей сопряженных двойных связей. При более низких температурах реакция протекает крайне медленно. Так, при дегидрофторировании порошка поливинилиденфторида (ПВДФ) водным раствором NaOH при 90° С в течение 5 ч отщепление HF происходит только на 7,8% [20]. Аналогично протекали реакции с ПВХ [21] и с сополимером винилиденхлорида с винилхлоридом [22].

### 1. Дегидрогалогенирование в присутствии катализаторов межфазного переноса

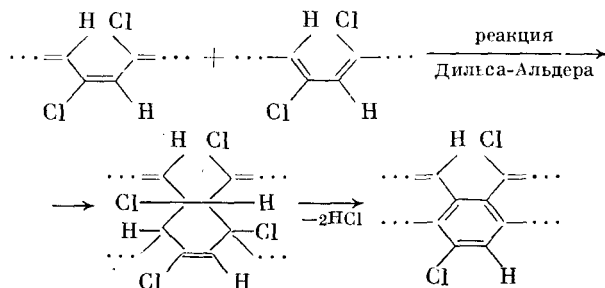
Существенно ускорить реакцию щелочного дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров позволило применение четвертичных галогенидов [20—27] и гидроксида [28] аммония и фосфония, а также краун-эфиров [20, 29] в качестве катализаторов межфазного переноса.

В ряде работ изучено дегидрогалогенирование ПВХ [21, 26, 27], поливинилиденхлорида (ПВДХ) [29], ПВДФ [20, 23, 25, 28] и сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом при содержании последнего 5—20% (саран) [22, 24]. Высокая степень превращения достигалась, в среднем, за 15—20 ч при температуре 60—100° С, хотя есть данные о проведении поверхностной модификации пленок ПВДФ [23, 25] и дегидрохлорировании ПВХ [21] и сарана [22] при комнатной температуре. Реакции проводились с порошками [20, 21, 24, 27, 28], пленками [20, 21, 23—26] и растворами [22] полимеров.

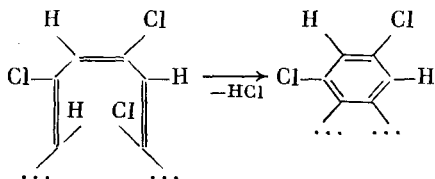
При дегидрохлорировании ПВХ в присутствии четвертичных галогенидов аммония или фосфония [21, 26] образуются окисляющиеся на воздухе продукты черного цвета, имеющие сопряженную полиеновую структуру типа *транс*-полиацетилена. По мере протекания реакции в ИК-спектрах продуктов появляются характерные полосы поглощения изолированных (1670 см<sup>-1</sup>) и сопряженных (1560 см<sup>-1</sup>) двойных С=С-связей, а также полоса поглощения при 580 см<sup>-1</sup>, приписываемая деформационным колебаниям С—Н-связей при *транс*-олефиновых связях [21].

При дегидрогалогенировании ПВДХ, сарана и ПВДФ в присутствии ониевых солей продуктами реакции являются черные порошки или пленки, имеющие галогензамещенную полиеновую структуру  $-(\text{—CX}=\text{CH—})_n-$ , X = Cl, F и устойчивые к окислению на воздухе [20, 24] в отличие от дегидрохлорированного ПВХ [21]. В ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1600 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям сопряженных двойных С=С-связей, а также появляются значительно менее интенсивные полосы в области 2170 см<sup>-1</sup>, приписываемые валентным колебаниям тройных С≡С-связей, которые могут образовываться в результате отщепления двух молекул галогенводорода от одного

винилиденового звена полимера [20, 22, 24, 29]. Кроме того, в ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования указанных полимеров отмечены полосы поглощения в области 865 и 3400 см<sup>-1</sup>, приписываемые ароматическим структурам и ОН-группам соответственно. По предположению авторов [24, 29], ароматизация полиеновых последовательностей может происходить через реакцию Дильса-Альдера с последующим дегидрогалогенированием образующихся циклогексеновых структур:



или в результате внутримолекулярной циклизации по реакции 1,6-элиминирования:



Ароматизацией полиеновых последовательностей авторы объясняют низкое содержание тройных С≡С-связей в продуктах дегидрогалогенирования при высоких степенях превращения. Гидроксильные группы появляются в полимере вследствие реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в полимере на гидроксил-ион [24].

В ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования с высокой конверсией полосы поглощения, характерные для исходных полимеров, значительно ослабляются.

В работах [20—22, 24] в качестве катализаторов межфазного переноса был использован широкий набор четвертичных галогенидов аммония и фосфония, различающихся числом атомов углерода в углеводородных заместителях у атома азота (или фосфора): от тетраметиламмонийбромида до катализатора марки Адоген (хлориды триалкилметиламмония (C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub>)). Активность ониевых солей в реакциях дегидрогалогенирования зависит, главным образом, от числа атомов углерода в молекуле катализатора и носит экстремальный характер. В случае дегидрогалогенирования ПВХ и ПВДФ реакция протекала быстрее и конверсия достигала максимальных значений при использовании в качестве катализатора тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). При дегидрохлорировании сарана лучшим катализатором оказался тетрапропиламмонийбромид (ТПАБ). При использовании аналогичных солей фосфония получены сходные результаты.

Экстремальная зависимость активности катализатора от числа атомов углерода в заместителях объясняется с помощью понятия гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Увеличение липофильности катализатора способствует протеканию реакции до некоторого максимума. При дальнейшем увеличении числа углеродных атомов алкильные заместители катализатора затрудняют его диффузию в полимер. В водно-органических двухфазных реакциях отрицательно заряженные основания образуют ионные пары с положительными ониевыми ионами и затем экстрагируются

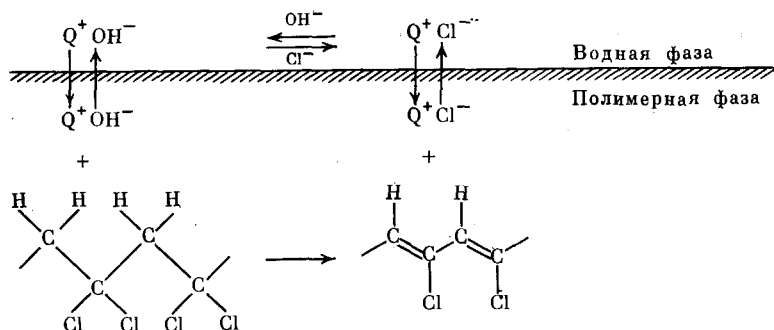
в органическую фазу, где протекает реакция. Поскольку обмен анионов на границе раздела фаз или в водной фазе происходит намного быстрее, чем реакция ионной пары с субстратом (полимером), то скорость реакции, главным образом, зависит от концентрации катализатора в органической фазе [21]. При дегидрогалогенировании полимеров на их поверхности образуется слой продуктов реакции, которые являются нерастворимыми, что значительно затрудняет диффузию дегидрогалогенирующего агента в полимер, т. е. реакция самозамедляется [25].

Для количественной оценки ГЛБ было предложено использовать функцию  $D$

$$D = (\delta - \delta_w)^2 / (\delta - \delta_o)^2,$$

где  $\delta$ ,  $\delta_w$ ,  $\delta_o$  — параметры растворимости оиевых солей, воды ( $\delta_w = 23,4$ ) и органической фазы (полимера) соответственно [30]. Каталитическая активность оиевых солей увеличивается с уменьшением значения  $D$  [24], т. е. зависит от сродства ионной пары к органической фазе (полимеру), где протекает реакция дегидрогалогенирования. При дегидрохлорировании сарана наибольшей активностью обладал ТПАБ (высшие и низшие аналоги были менее активны) [24], а при дегидрогалогенировании ПВХ и ПВДФ наиболее активным оказался ТБАБ [20, 21]. Такое различие можно объяснить более гидрофильной природой ПВДХ, чем ПВХ и ПВДФ, которые имеют близкие параметры растворимости [20].

В работе [24] схематично представлен механизм реакции дегидрогалогенирования в гетерогенных условиях в присутствии катализатора межфазного переноса ( $Q^+Cl^-$ ) на примере ПВДХ



Гидроксид аммония, образовавшийся в водной фазе, реагирует с полимером на поверхности полимерных частиц согласно механизму  $E_2$  [1]. Молекулы  $Q^+OH^-$  проникают в полимерную фазу и реагируют с противоионами ПВДХ.

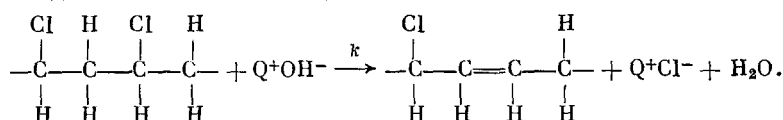
Однако этим простым механизмом не может быть объяснено найденное эмпирически выражение для скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ [27]

$$v = k \cdot [ТБАБ]^{0,43} \cdot [NaOH]^{1,1},$$

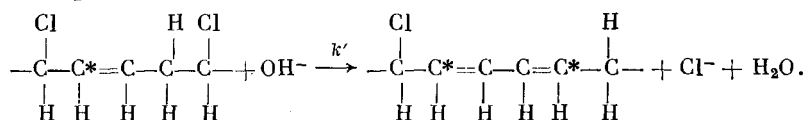
где  $[ТБАБ]$  и  $[NaOH]$  — концентрации тетрабутиламмонийбромида и щелочи соответственно. Поэтому авторами предложен следующий механизм дегидрогалогенирования, включающий несколько стадий, на примере ПВХ.

Стадия иницирования — происходит отщепление  $HCl$ , катализируемое четвертичным оиевым основанием ( $Q^+OH^-$ ) с образованием изоли-

рованных двойных связей в цепях ПВХ

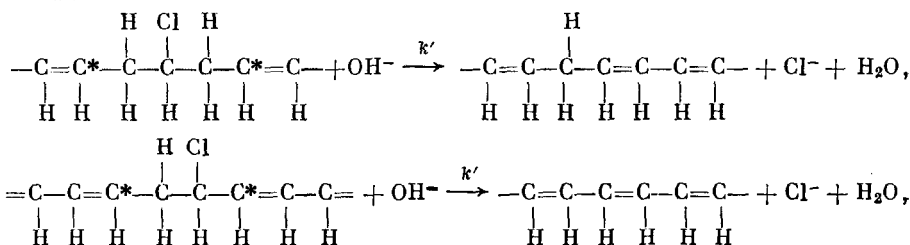


Стадия роста цепи сопряжения — винилхлоридное звено, соседнее с двойной связью, в присутствии аниона  $\text{OH}^-$  легко теряет  $\text{HCl}$  с образованием сопряженных двойных связей

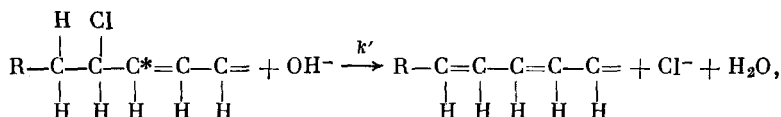


Звездочкой отмечены углеродные атомы распространяющегося фронта сопряжения.

Стадия обрыва — реакция отщепления останавливается при встрече двух фронтов сопряжения одной полимерной цепи



либо при достижении фронтом конца цепи



где R — концевые группы ПВХ [27].

Предположено [21, 24, 26, 27], что реакция дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров протекает по цепному механизму («зип-процесс»), согласно которому изолированные и сопряженные двойные связи в полимерной макромолекуле активируют атомы водорода и хлора в  $\alpha$ -положении, увеличивая их подвижность и способность к реакции элиминирования (аллильная активация).

В работе [27] теоретически выведено выражение для скорости дегидрохлорирования ПВХ

$$v = d[\text{Cl}^-]/dt = A\% [\text{ТБАБ}]\%[\text{CH}_2-\text{CHCl}]\%[\text{OH}^-],$$

где  $A = k' \cdot k \cdot k_e \cdot K / (1 + K) \cdot (k_e[\text{OH}^-] + k \cdot [\text{CH}_2-\text{CHCl}])$ ;  $K = [\text{Q}^+]_t / [\text{Q}^+]_p$  — коэффициент ГЛБ;  $k'$  и  $k$  — константы скорости элементарных стадий дегидрохлорирования;  $k_e$  — константа скорости анионного обмена на границе раздела фаз полимер — раствор;  $[\text{Q}^+]_t$  и  $[\text{Q}^+]_p$  — концентрации катализатора в твердой фазе и в растворе соответственно. Это выражение хорошо коррелирует с найденным экспериментально, что свидетельствует в поддержку описанного механизма.

Следует отметить, что при проведении дегидрогалогенирования полимеров в растворах при перемешивании быстро выпадает осадок частично дегидрогалогенированного полимера и реакция продолжается аналогично реакции с порошком. В отсутствие перемешивания, когда органической фазой является раствор полимера, активность катализатора зависит от

органического растворителя. Так, при дегидрохлорировании сарана в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) наиболее эффективным катализатором оказался ТБАБ [22], тогда как для твердого сарана (порошков и пленок) более эффективным был ТПАБ [24]. Такое различие каталитической активности в реакциях дегидрохлорирования твердого сарана и его раствора в ТГФ можно объяснить различными параметрами растворимости твердого сополимера ( $\delta = 13,4$ ) и ТГФ ( $\delta = 9,32$ ) [22]. Для ПВХ  $\delta = 9,4-10,8$  [24]. При использовании в качестве растворителя *o*-дихлорбензола, реакция дегидрохлорирования сарана была почти полностью заторможена, а при использовании 1,4-диоксана — протекала быстрее, чем в ТГФ [22].

Степень превращения в реакциях водно-щелочного дегидрогалогенирования полимеров зависит также от концентрации катализатора и щелочи и от температуры проведения реакции. При увеличении концентрации катализатора конверсия возрастает до некоторой величины, после чего остается неизменной. Такая зависимость связана с тем, что при высоких концентрациях катализатора часть его отделяется от водной фазы с образованием маслянистого слоя — система становится трехфазной. Поэтому эффективная концентрация катализатора в водной фазе остается неизменной. При высоких концентрациях щелочи также образуется третья фаза катализатора, а зависимость конверсии от концентрации щелочи при постоянной концентрации катализатора имеет вид кривой с максимумом. Сначала, с увеличением концентрации щелочи в водной фазе, конверсия возрастает, достигает максимального значения, после чего начинает уменьшаться. Снижение конверсии объясняется уменьшением эффективной концентрации катализатора в водной фазе при увеличении концентрации щелочи [20—22, 24].

В случае дегидрохлорирования сарана в растворе в ТГФ КОН оказалось более эффективным дегидрохлорирующим агентом, чем NaOH в одинаковых условиях проведения реакции. Увеличение концентрации сарана в растворе в ТГФ приводило к снижению конверсии, так как увеличение вязкости раствора затрудняло диффузию гидроксида аммония в органическую фазу [22].

Зависимость конверсии от температуры проведения реакции дегидрохлорирования ПВХ носит экстремальный характер с максимумом около 70° С. При повышении температуры от 70 до 90° С значение конверсии резко падает. Вначале это явление объясняли разложением ониевых солей в щелочных растворах при температурах выше 70° С [21], но более поздние работы [20, 24] показали, что при дегидрогалогенировании сарана и ПВХ значение конверсии возрастает с увеличением температуры даже до 110° С. Поэтому в работе [24] экстремальную зависимость конверсии от температуры при дегидрохлорировании ПВХ объясняют изменением физических свойств полимера при температурах выше, чем температура стеклования ПВХ (около 80° С), которое может привести к уменьшению пористости частиц ПВХ и снижению скорости диффузии гидроксида аммония в полимер, т. е. — снижению общей скорости реакции.

В работе [28], с целью создания более мягких условий при проведении реакции дегидрофторирования ПВХДФ, в качестве дегидрогалогенирующего агента применяли непосредственно гидроксид тетрабутиламмония в растворе в третичном бутиловом спирте, благодаря чему удалось избежать разрывов цепи полимера и получить на поверхности ПВХДФ фторзамещенную полиацетиленовую структуру.

Другим типом катализаторов межфазного переноса, которые применяются в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, являются краун-эфир. Применение 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в реакциях дегидрохлорирования ПВХ водными растворами NaOH или

КОН оказалось неэффективным [21]. В реакциях водно-щелочного дегидрофторирования ПВДФ каталитическая активность 18-краун-6 оказалась намного ниже, чем ТБАБ, а попытка использования более липофильных дибензо- и дициклогексил-18-краун-6 была безуспешной вследствие низкой растворимости последних в водной фазе [20].

Однако при проведении реакции дегидрохлорирования ПВДХ в присутствии 18-краун-6 в бензоле реакция протекала достаточно быстро до высоких значений конверсии [29]. Дегидрохлорирование проводили в трехфазных системах: ПВДХ (пленка) + бензол + 18-краун-6 + КОН (таблет.), а также — ПВДХ (пленка) + бензол + 18-краун-6 + KF/CaO. Значения конверсий для систем с KF/CaO и с КОН были близкими, однако концентрация краун-комплекса KF/CaO оказалась ниже концентрации краун-комплекса КОН в 6 раз вследствие низкой растворимости в бензоле. Отсюда можно сделать вывод о том, что система KF/CaO — 18-краун-6 более эффективна в реакции дегидрохлорирования пленок ПВДХ в бензоле.

При 80° С за 1 ч происходит отщепление, в среднем, 0,97 атома хлора на одно мономерное звено с образованием хлорзамещенной полиеновой структуры. При проведении реакции дегидрохлорирования в течение более длительного времени происходит дальнейшее отщепление HCl и за 14 ч отщепляется, в среднем, 1,6—1,7 атома хлора на одно мономерное звено.

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования выделены полосы поглощения при 2170 см<sup>-1</sup>, а также при 866 и 755 см<sup>-1</sup>, приписываемые валентным колебаниям тройных C≡C-связей и деформационным колебаниям C—H-связей в ароматических структурах соответственно. В случае использования КОН в дегидрохлорирующей системе, при высоких значениях конверсии, образуются преимущественно тройные C≡C-связи, а при использовании KF/CaO — преимущественно ароматические структуры по описанным выше реакциям типа Дильса-Альдера и внутримолекулярного 1,6-элиминирования, что можно проиллюстрировать соотношением интенсивностей полос поглощения при 2170 см<sup>-1</sup> и при 866 и 755 см<sup>-1</sup>. Так, для системы с КОН  $I_{2170}/(I_{866} + I_{755}) = 1,2$ , а для системы с KF/CaO —  $I_{2170}/(I_{866} + I_{755}) = 0,3$  [29].

Скорость дегидрохлорирования, в значительной степени, зависела от температуры проведения реакции. Если при 80° С за 1 ч отщеплялось, в среднем, 0,97 атома хлора на одно мономерное звено, то при проведении реакции при 20° С — всего 0,15 [29].

## 2. Дегидрогалогенирование под действием спиртовых растворов щелочей

Обработка галогенсодержащих соединений спиртовыми растворами гидроксидов щелочных металлов является традиционным методом дегидрогалогенирования, применяемым как в органической химии, так и в химии полимеров.

В ряде работ изучено дегидрогалогенирование ПВХ [31—33, 35, 43, 44, 55, 57], ПВДХ [36—38, 41, 42, 45, 56], ПВДФ [40—42], поливинилиденбромида (ПВДБ) [41, 42], а также полимера, имеющего структуру поли(1,2-дибромэтилена), который был получен дегидрохлорированием и последующим бромированием ПВХ [33].

При проведении дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров в растворе скорость реакции при прочих равных условиях зависит от полярности растворителя. Так, при проведении дегидрохлорирования ПВХ в растворе в диметилформамиде (ДМФА) скорость процесса, кон-

версия, а также длина образующихся полиенов были значительно выше, чем при проведении реакции в растворе в ТГФ [31, 32].

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВХ наблюдаются полосы поглощения при 1005 и 3010  $\text{см}^{-1}$  [31, 33], характерные соответственно для деформационных и валентных колебаний С—Н-связей в длинных *транс*-полиенах [34]. В спектрах комбинационного рассеяния света наблюдаются интенсивные линии в области 1100 и 1500  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ординарных и сопряженных двойных углерод-углеродных связей соответственно [35].

При степенях превращения 50—60% длина полиеновых последовательностей, образующихся в макромолекулах ПВХ, достигает максимального (в условиях эксперимента) значения (около 40 сопряженных С=С-связей), а затем, по мере углубления процесса дегидрохлорирования, уменьшается [31, 32]. Авторы объясняют это явление следующим образом. При значениях конверсии до 50—60% образовавшиеся в макромолекулах ПВХ длинные сопряженные полиены разделены участками непрореагировавшего полимера. Эти участки исходного полимера стерически защищают полиеновые последовательности от межцепных сшивок [31]. С углублением процесса дегидрохлорирования, непрореагировавшие участки исчезают, при этом повышается вероятность сшивок по двойным связям с разрывом цепи сопряжения и уменьшением длины полиенов [32]. Действительно, в ИК-спектрах полностью дегидрохлорированного ПВХ наблюдаются полосы поглощения при 2845 и 2920  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С—Н-связей в насыщенных структурах [32].

Следует отметить, что степень и скорость дегидрохлорирования, а также структура продуктов реакции не зависят от тактичности исходного полимера [31, 32].

В работах [36—38] изучена реакция дегидрохлорирования порошка ПВДХ. Наибольшая визуально наблюдаемая скорость реакции была достигнута при использовании в качестве дегидрохлорирующего агента раствора КОН в изопропиловом спирте. Растворы LiOH и NaOH в метаноле и этаноле оказались менее эффективными. Реакцию проводили при комнатной температуре. Поскольку в УФ-спектрах промежуточных продуктов дегидрохлорирования не обнаружили полос поглощения, характерных для сопряженных диенов и триенов, авторы делают вывод о том, что отщепление HCl не происходит по закону случая сразу в нескольких местах многих макромолекул, а носит цепной характер [36]. За первые 4 ч из полимера удаляется более половины от исходного содержания хлора. Для полного удаления хлора необходимо 40—50 ч [37, 38]. В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдается быстрый рост широкого пика поглощения при 1630  $\text{см}^{-1}$ , приписываемого колебаниям двойных С=С-связей, который, при проведении реакции свыше 12 ч сдвигается к 1590  $\text{см}^{-1}$ . Авторы объясняют этот сдвиг изменением окружения углеродных атомов от алифатического (1630  $\text{см}^{-1}$ ) к ароматическому (1590  $\text{см}^{-1}$ ). В спектрах продуктов реакции также наблюдаются полосы поглощения при 1720 и 3440  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые колебаниям групп  $\text{O}=\text{C}<$  и  $\text{HO}$  соответственно [36, 38]. Отсутствие в ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВДХ полос поглощения, характерных для колебаний тройных  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей, авторы объясняют тем, что на первой стадии реакции образующиеся хлорзамещенные полиеновые структуры  $-(\text{—CH}=\text{CCl—})_n-$  реагируют между собой по реакции типа Дильса-Альдера (см. выше). Дальнейшее дегидрохлорирование продуктов реакции приводит к образованию ароматических структур [36, 38]. Авторами [38] предложен механизм дегидрохлорирования, согласно которому отщепление HCl от полимерной цепи протекает через реакцию образования простого эфира по типу реак-

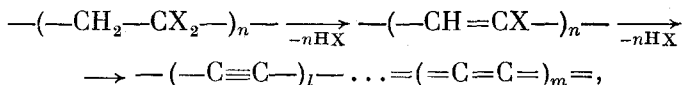


ции Вильямсона [39] с последующим отщеплением молекулы изопропилового спирта и образованием двойной С=С-связи.

При дегидрофторировании ПВДФ как при комнатной температуре [40], так и при 50—100° С [20] под действием раствора КОН в изопропиловом спирте в ИК-спектрах продуктов реакции наряду с полосами поглощения при 3400, 1580 и 1100 см<sup>-1</sup>, характерными для НО-групп, сопряженных двойных связей (С=С) и эфирных связей С—О—С соответственно, наблюдается полоса поглощения в области 2050—2200 см<sup>-1</sup>, приписываемая валентным колебаниям тройных С≡С-связей.

В работах [41, 42] исследована реакция дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов (ПВДФ, ПВДХ и ПВДБ) под действием смеси насыщенного (25 мас. %) раствора КОН в этиловом спирте с ТГФ. Применение ТГФ в смеси позволяет проводить реакцию дегидрогалогенирования в мягких условиях — при комнатной температуре и ниже за счет его специфической сольватирующей природы и комплексообразующей способности, что сводит к минимуму долю побочных реакций сшивки, деградации и нуклеофильного замещения атомов галогена на гидроксильные и этоксигруппы. Следует отметить, что добавление к спиртовому раствору щелочи некоторых полярных растворителей (диметилсульфоксид (ДМСО) [43, 44], пиридин [45]) приводило к заметному ускорению реакции дегидрогалогенирования ПВХ и ПВДХ. Сольватация катиона щелочного металла молекулами ТГФ увеличивает реакционную способность гидроксил-иона, что облегчает протекание реакции дегидрогалогенирования [41, 42]. Роль ТГФ заключается не только в его каталитическом воздействии на процесс отщепления галогеноводорода, но и в изменении условий взаимодействия в системе полимер — реагирующая среда. Это проявляется в набухании полимеров в ТГФ, что облегчает диффузию дегидрогалогенирующего агента в полимер. Оптимальным соотношением компонентов дегидрогалогенирующей смеси, при котором достигаются максимальные скорость реакции и степень дегидрогалогенирования, является: 40 мас. % спиртового раствора КОН + 60 мас. % ТГФ [41, 42].

Идеальную схему реакции дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов можно представить следующим образом [41]:



где  $l + m = n$  и X — галоген.

Особенность проведения дегидрогалогенирования полимеров в гетерогенных условиях состоит в том, что скорость реакции зависит не только от прочности связи углерод — галоген, но и от скорости диффузии дегидрогалогенирующего агента внутрь полимерного субстрата [41]. Поэтому с порошками реакция протекает намного быстрее, чем с пленками вследствие дисперсности и высоко развитой поверхности порошков. Так, дегидрогалогенирование порошка ПВДФ при комнатной температуре протекало полностью за 10 ч, ПВДХ — за 1 ч, ПВДБ — за 30 мин [41, 42]. Дегидрогалогенирование пленок ПВДФ и ПВДХ протекает значительно медленнее. Повышение температуры проведения процесса приводит к резкому ускорению дегидрогалогенирования. Помимо ускоряющего эффекта нагревания на химическую реакцию это объясняется набуханием полимеров в ТГФ, что облегчает диффузию реагентов. В целом, по скорости дегидрогалогенирования, поливинилиденгалогениды можно расположить в следующем порядке: ПВДБ > ПВДХ > ПВДФ [41].

По мере протекания процесса дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов в ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связи углерод — галоген в диапазоне

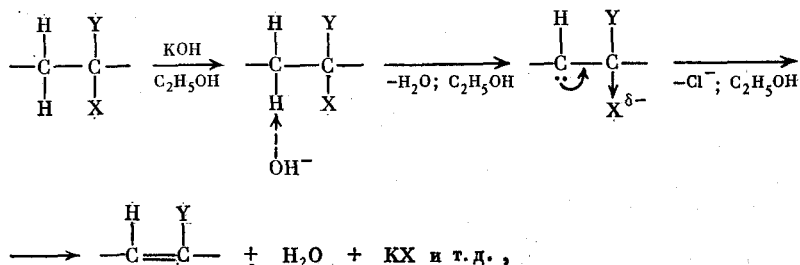
частот  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  и появляются новые полосы поглощения в области  $1600\text{ см}^{-1}$  (очень сильная) и  $2170\text{ см}^{-1}$ , приписываемые валентным колебаниям двойных и тройных углерод-углеродных связей соответственно [41, 42]. Изменение температуры проведения реакции от  $-10$  до  $68^\circ\text{C}$  не вызывало заметного изменения относительных интенсивностей этих полос. Однако по данным электронной Оже-спектроскопии, продукты дегидрохлорирования ПВДХ при проведении реакции при комнатной температуре содержат около 15% шпигуемых графитоподобных структур, тогда как при пониженной температуре ( $-10^\circ\text{C}$ ) образуются продукты линейного строения (одномерная структура). Противоречие между данными ИК- и Оже-спектроскопии авторы [41, 42] разрешают, предполагая, что при химическом дегидрогалогенировании поливинилиденгалогенидов образуется кумуленовая модификация карбина ( $\beta$ -карбин), причем в ИК-спектре поглощение кумуленовых структур проявляется в области  $1600\text{ см}^{-1}$ . Этим объясняется отсутствие различий в ИК-спектрах поливинилиденгалогенидов, дегидрогалогенированных при различных температурах, поскольку поглощение сопряженных и изолированных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей проявляется также в области  $1600\text{ см}^{-1}$  [46]. Следует отметить, что ранее полоса поглощения в области  $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах карбина приписывалась колебаниям полииновых структур, а полоса в области  $1600\text{ см}^{-1}$  — колебаниям двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей, образующихся в результате межцепных шпигов [45, 47]. Для подтверждения правильности отнесения полосы поглощения в области  $1600\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре к колебаниям кумулированных двойных связей  $\beta$ -карбина был проведен [48] численный расчет собственных частот колебаний кумуленовой цепи в рамках представлений о зигзагообразности цепи карбина [49, 50], получивших в настоящее время экспериментальное подтверждение [51, 52]. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными ИК-спектрами продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов.

Исследование электронного строения продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов методами Оже-спектроскопии, а также спектроскопии характеристических потерь энергии электронов позволило полностью подтвердить их одномерную кумуленовую структуру [41, 42]. На кривой плотности валентных состояний дегидрохлорированного ПВДХ наблюдаются три ярко выраженных максимума при энергиях 16, 19 и 25 эВ, которые относятся соответственно к дну  $\pi$ -подзоны, толку и дну  $\sigma$ -подзоны. Такое положение максимумов на энергетической шкале типично для линейных структур и хорошо согласуется с данными расчета распределения плотности состояний в валентной зоне карбина [53]. Положение дна  $\pi$ -подзоны при 16 эВ однозначно свидетельствует о кумуленовом типе связей в продуктах дегидрогалогенирования. Порог функции потерь в спектре характеристических потерь энергии электронов, соответствующий ширине оптической запрещенной зоны, равен 1 эВ, что также согласуется с данными расчета электронного спектра кумуленовых цепей [41, 42].

В спектрах резонансного комбинационного рассеяния света продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов наблюдаются две линии в области  $1550$  и  $2150\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям кумулированных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей полимерной цепи [54]. При увеличении длины волны возбуждающего света от 457,9 до 647,1 нм положение линий смещается в низкочастотную область, что свидетельствует о существующем в полученном карбине распределении цепей по эффективным длинам сопряжения.

В работах [41, 42, 55] предложен ионный механизм дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров под действием спиртового рас-

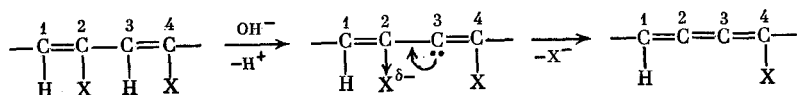
творца щелочи, аналогичный известному в органической химии механизму дегидрогалогенирования алкилгалогенидов основаниями [1]. Согласно этому механизму, гидроксид-ион отщепляет от цепи исходного полимера протон, оставляя на его месте свободную пару электронов. Атомы галогена при соседнем углеродном атоме вследствие индукционного эффекта приобретают частичный отрицательный заряд и легко отрываются молекулами растворителя (спирта). В растворе отщепленный ион галогена связывается катионом щелочного металла



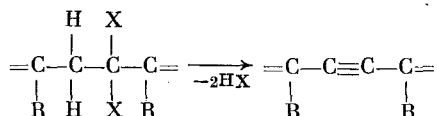
где  $\text{X} = \text{Y}$  — галоген [41, 42] или  $\text{Y} = \text{H}$  [55].

Дальнейшее отщепление галогенводорода от соседних звеньев по отношению к образовавшейся двойной связи происходит с большей легкостью по сравнению с исходным полимером вследствие эффекта аллильной активации [55].

В рамках этого механизма образование  $\beta$ -карбина при дегидрогалогенировании поливинилиденгалогенидов авторы [41, 42] объясняют следующим образом. На первой стадии реакции образуется галогензамещенная полиеновая структура  $-(\text{CH}=\text{CX})_n-$ . После отщепления протона от образовавшейся структуры на его месте, согласно вышеприведенному механизму, остается свободная пара электронов. Эта пара вызывает смещение электронной плотности от атома  $\text{C}(3)$  к атому  $\text{C}(2)$  вследствие того, что двойная связь между атомами  $\text{C}(3)$  и  $\text{C}(4)$  препятствует смещению электронной плотности к атому  $\text{C}(4)$ . В результате перераспределения электронной плотности атом галогена при углеродном атоме  $\text{C}(2)$  приобретает избыточный отрицательный заряд по сравнению с атомом галогена при углеродном атоме  $\text{C}(4)$ . Вследствие этого отщепление иона галогена происходит именно от атома  $\text{C}(2)$  с образованием кумуленовой структуры

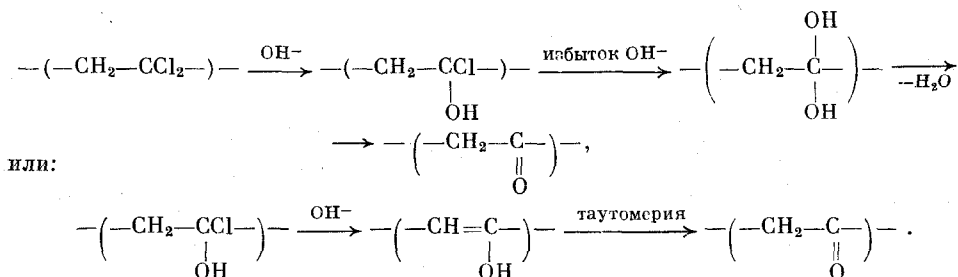


Тройные  $\text{C}=\text{C}$ -связи, на наличие которых указывает полоса поглощения в области  $2100-2200 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах  $\beta$ -карбина, полученного дегидрогалогенированием поливинилиденгалогенидов, являются по отношению к конечной кумуленовой структуре дефектными звеньями. Они могут образовываться при отщеплении двух молекул галогенводорода от мономерных звеньев, находящихся в макромолекулах полимера между дефектными звеньями [41, 42]



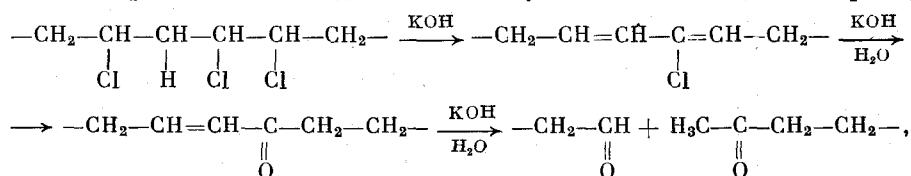
Таковыми дефектами могут быть разветвления и структуры «голова — голова» в исходном полимере, а также дефекты, образовавшиеся в резуль-

тате протекания побочных реакций сшивки, окисления, деструкции и нуклеофильного замещения атомов галогена на гидроксильные и алкокси-группы. Появление гидроксильных групп в полимерной цепи может приводить к дальнейшим побочным превращениям [56]

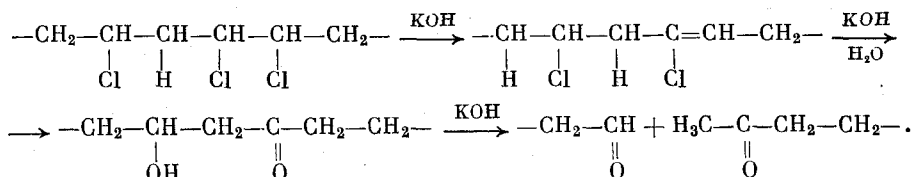


В работе [57] при исследовании взаимодействия ПВХ со щелочью особое внимание уделено деструкции ПВХ с разрывом полимерной цепи. Реакцию ПВХ со спиртовым раствором КОН проводили в растворе в ТГФ в специально подобранных условиях с целью предотвращения быстрой потери растворимости и выпадения полимера из раствора. Автором показано, что вискозиметрически определяемый коэффициент Фикентчера, уменьшающийся в процессе реакции в течение 90 мин до 2/3 от первоначального значения для исходного полимера, не является достоверным критерием молекулярной массы в случае разветвленных полимерных структур, образующихся вследствие протекания побочных реакций сшивки. Для более детального исследования автором был использован метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Однако и в этом случае оценка истинного молекулярно-массового распределения затруднена вследствие присутствия в растворе продуктов реакции коллоидальной части с межмолекулярными сшивками, которая проходит через обычный фильтр, но оседает в хроматографической колонке. Тем не менее данные ГПХ однозначно свидетельствуют о наличии в продуктах реакции ПВХ с КОН низкомолекулярной фракции, которая отсутствует в исходном полимере.

На основании анализа модельных реакций ПВХ автором [57] предложены различные варианты механизма деструкции ПВХ с разрывом полимерной цепи под действием щелочи. По мнению автора, наиболее вероятным является протекание деструкции в тех местах полимерной цепи, в которых мономерные звенья соединены по типу «голова — голова», например



или



Понижение температуры проведения процесса дегидрогалогенирования приводит к снижению доли побочных реакций. Так, например, при обработке раствора ПВХ в ТГФ раствором КОН в метаноле при 60°С продукты реакции содержали на каждые 100 винилхлоридных звеньев

10 атомов кислорода, тогда как при проведении реакции при комнатной температуре — 2 атома кислорода [57].

В работе [55] было выведено кинетическое уравнение для концентрации образующихся при дегидрохлорировании ПВХ полиенов

$$[P_n] = K_n \cdot t^n,$$

где  $[P_n]$  — концентрация полиенов из  $n$  сопряженных двойных связей;  $t$  — время проведения реакции;

$$K_n = (1/n!) k_1 k_2 \dots k_n [\text{KOH}]^n \cdot [\text{ПВХ}],$$

где  $k_1, \dots, k_n$  — константы скорости элементарных реакций элиминирования;  $[\text{KOH}]$  и  $[\text{ПВХ}]$  — концентрации КОН и ПВХ соответственно.

В работе [44] выведено кинетическое уравнение для общей концентрации  $[E]$  двойных связей в продуктах дегидрохлорирования ПВХ

$$dE/dt = k_1 ([\text{ПВХ}]_0 - [E]) ([\text{KOH}]_0 - [E]),$$

которое после интегрирования дает

$$(1/\ln 10) ([\text{ПВХ}]_0 - [\text{KOH}]_0) \cdot k_1 t + \lg ([\text{ПВХ}]_0 / [\text{KOH}]_0) = \\ = \lg \{ ([\text{ПВХ}]_0 - [E]) / ([\text{KOH}]_0 - [E]) \}.$$

Здесь  $[\text{ПВХ}]_0$  и  $[\text{KOH}]_0$  — начальные концентрации ПВХ и КОН соответственно.

### III. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛКОГОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

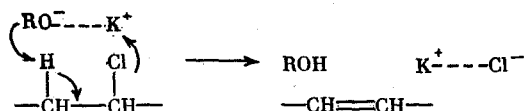
Алкоголяты щелочных металлов (главным образом *трет*-бутилат калия) так же широко, как и щелочи, применяются в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров. В ряде работ изучалась реакция дегидрогалогенирования ПВХ [31, 32, 58—66], хлорированного ПВХ (ХПВХ) [65], ПВДХ [56, 66] и ПВДФ [40] под действием *трет*-бутилата калия [31, 32, 40, 56, 58—64] и амилата натрия [65, 66].

При использовании в качестве дегидрохлорирующего агента *трет*-бутилата калия (*трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ) и КОН в одинаковых условиях скорости и степени дегидрохлорирования ПВХ были близкими. Однако при использовании *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  образуются значительно более длинные (свыше 65 сопряженных  $\text{C}=\text{C}$ -связей) полиеновые последовательности, чем при использовании КОН в тех же условиях (около 40 звеньев) [31, 32]. Скорость и степень дегидрогалогенирования возрастают с увеличением полярности растворителя [31, 32, 56].

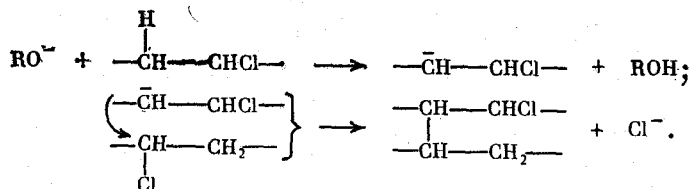
Исследование дегидрохлорирования ПВХ под действием *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  [61] методами ГПХ и УФ-спектроскопии показало, что на ранних стадиях процесса в продуктах реакции появляются макромолекулы с молекулярной массой, близкой к исходному полимеру, но содержащие короткие полиеновые фрагменты (продукты  $P_2$ ). Концентрация таких макромолекул ( $P_2$ ) увеличивается до степени превращения 10% и до степени дегидрохлорирования 20% остается стационарной. Затем, с углублением процесса, концентрация  $P_2$  уменьшается и становится равной нулю при степени превращения 100%. Начиная со степени дегидрохлорирования 4%, в продуктах реакции появляются макромолекулы  $P_1$  с большей по сравнению с исходным ПВХ молекулярной массой, содержащие длинные полиеновые последовательности. Концентрация  $P_1$  увеличивается по мере углубления процесса вплоть до полного дегидрохлорирования. На глубоких стадиях дегидрохлорирования в продуктах реакции появляется незначительное количество полиеновых макромолекул  $P_3$  с низкой молеку-

лярной массой (200—800), образующихся в результате протекания побочных реакций разрыва цепи [61]. Таким образом, продукты  $P_2$ , образовавшиеся на ранних стадиях процесса дегидрохлорирования в результате отщепления нескольких молекул  $HCl$  от макромолекул исходного ПВХ, с углублением реакции подвергаются дальнейшему превращению с образованием продуктов  $P_1$  с большей по сравнению с исходным полимером молекулярной массой, содержащих длинные полиеновые последовательности. Продукты  $P_1$ , в свою очередь, частично подвергаются щелочной деструкции с образованием продуктов  $P_3$  с низкой молекулярной массой, но содержащих длинные полиеновые последовательности.

Процесс элиминирования  $HCl$  под действием *трет*- $C_4H_9OK$  в чистом ТГФ является реакцией ионной пары с одновременным отщеплением протона и аниона  $Cl^-$ :



Этим объясняется растворимость (отсутствие сшивок) продуктов реакции при высоких степенях превращения. Некоторое увеличение молекулярной массы продуктов реакции по сравнению с исходным ПВХ авторы объясняют ассоциацией полисопряженных макромолекул без образования химических сшивок [61]. По мнению авторов, при использовании спиртовых растворов оснований (алкоголятов или щелочей) отщепление  $HCl$  происходит по ионному механизму за счет сольватации анионов  $Cl^-$  молекулами спирта, что делает возможным протекание побочных реакций сшивки:



Продукты полного дегидрохлорирования ПВХ при проведении реакции в присутствии кислорода растворимы в полярных растворителях [62]. Однако присутствие кислорода приводит к снижению скорости дегидрохлорирования и длины образующихся полиеновых последовательностей, что объясняется образованием устойчивого тройного комплекса ТГФ — кислород — ПВХ, который оказывает влияние на дальнейшее протекание реакции [63]. При проведении реакции дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере аргона образуются продукты полиацетиленовой структуры, близкие по составу к формуле  $(\text{CH})_x$  [62], тогда как для продукта дегидрохлорирования в атмосфере аргон/кислород (50%  $O_2$ ) была определена формула  $(\text{CHO}_y)_x$ , где  $y = 0,0032$  [63].

Колебательные спектры продуктов дегидрогалогенирования ПВХ, ПВДХ и ПВДФ под действием *трет*- $C_4H_9OK$  аналогичны описанным выше в гл. II спектрам продуктов дегидрогалогенирования соответствующих полимеров под действием щелочей [31, 32, 40, 56, 62]. Однако при дегидрохлорировании ХПВХ и ПВДХ под действием амилата натрия образуются хлорзамещенные полиеновые (хлорвиниленовые) структуры [65, 66], дальнейшее дегидрохлорирование не происходит и в ИК-спектрах продуктов реакции отсутствует полоса поглощения в области  $2100\text{—}2200\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний тройных  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей.

Кроме того, в процессе дегидрохлорирования ХПВХ под действием амилата натрия имеет место побочная реакция алкоксилирования [65], тогда как при дегидрохлорировании ПВХ под действием *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK побочных реакций замещения не наблюдалось [60].

В работах [31, 32] показано, что скорость и степень дегидрохлорирования ПВХ, а также структура продуктов реакции не зависят от тактичности исходного полимера. Однако в работе [64] на основании данных УФ-спектроскопии сделан вывод о том, что на ранних стадиях дегидрохлорирования ПВХ процесс отщепления HCl протекает селективно в изо- и гетеротактических триадах. В случае *gash*-конформации в таких триадах отщепление происходит по механизму *син*-элиминирования с образованием двойных *цис*-связей.

Следует отметить, что *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK, получаемый непосредственно при проведении процесса дегидрогалогенирования проявляет значительно большую активность в реакции отщепления галогеноводорода, чем приготовленный заранее. Так, при добавлении третичного бутилового спирта и металлического калия к раствору ПВХ в ТГФ степень дегидрохлорирования при проведении реакции в течение 2 ч при 60—65° С достигает 95%, тогда как при использовании готового *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK в тех же условиях — только 30% [67].

#### IV. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

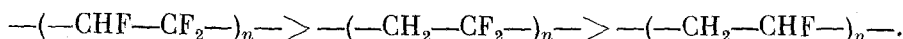
Реакции различных галогенсодержащих полимеров с аминами широко изучены и описаны в литературе. В ряде работ описано дегидрогалогенирование ПВХ [68—74], ПВДХ [75, 76] и их сополимеров [77], поливинилбромиды [78], поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила [79, 80], а также ряда фторсодержащих полимеров [81, 82] под действием алифатических первичных [68, 77, 81], вторичных [68, 75, 81] и третичных [68, 74, 78—81] аминов, широкого ряда ароматических аминов типа анилина и его производных [69, 70, 77, 81], а также пиридина [71—73, 76, 78, 81].

При взаимодействии галогенсодержащих полимеров с аминами протекают два конкурирующих процесса — дегидрогалогенирование и аминирование [68—70, 77, 81, 82]. С увеличением основности используемых аминов доля реакций дегидрогалогенирования возрастает [68, 69, 77, 81]. Процесс аминирования может протекать через реакции замещения атомов галогена в полимерной цепи [68, 69, 77], либо присоединения к образующимся при дегидрогалогенировании двойным связям [81, 82]. В зависимости от условий проведения процесса продукты аминирования могут вступать в реакции внутримолекулярной циклизации [69, 70] и межмолекулярной сшивки [68, 69, 77, 82]. Возможно также протекание процессов деструкции макромолекул через образование ионов карбония [69] и аминолиз [81]. Следует отметить, что с увеличением концентрации амина доля реакций аминирования возрастает [69].

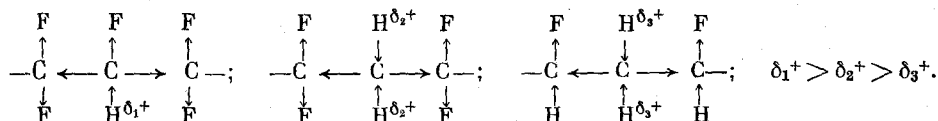
Реакции взаимодействия галогенсодержащих полимеров с аминами проводили в широком диапазоне температур — от комнатной температуры до 200° С. Алифатические амины реагируют с галогенсодержащими полимерами уже при комнатной температуре [68, 77], тогда как для ароматических аминов требуется значительное повышение температуры [69, 77].

Реакционная способность галогенсодержащих полимеров в реакциях дегидрогалогенирования возрастает с увеличением числа атомов галогена в элементарном звене. Так, при обработке *n*-бутиламином при 78° С пленки из поливинилфторида  $-(CH_2-CHF-)_n-$  были устойчивы к действию амина в течение 24 ч. Пленки из ПВДФ  $-(CH_2-CF_2-)_n-$  становились черными и хрупкими в течение 4 ч, пленки их политрифторэтилена  $-(CHF-CF_2-)_n-$  — в течение 10 мин [81]. Таким образом,

по реакционной способности эти полимеры можно расположить в следующей последовательности:



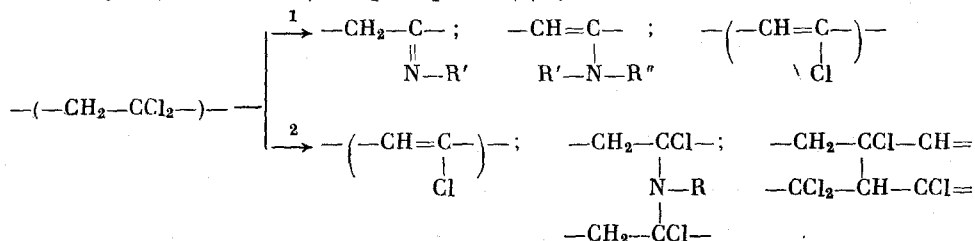
Наблюдаемый эффект объясняется тем, что атомы фтора (галогена) обладают сильными электроноакцепторными свойствами. В результате смещения электронной плотности от атомов углерода к атомам фтора, которое, в свою очередь, компенсируется смещением электронной плотности от атомов водорода к атомам углерода, электрофильность атомов водорода увеличивается, что облегчает отщепление протона под действием основания [81]. Таким образом, снижение реакционной способности в приведенном ряду фторполимеров объясняется уменьшением электрофильности атомов водорода:



В ИК-спектрах продуктов реакций наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний сопряженных двойных С=С-связей (в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ ) [68, 69, 77, 79], а также связей N—H (в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ ) [68, 69].

В работе [77] проведен анализ спектров поглощения в УФ- и видимой области спектра продуктов реакции сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом с различными аминами в сравнении со спектрами  $\beta$ -каротина. Для спектра  $\beta$ -каротина характерны полосы поглощения при длинах волн 435, 460 и 486 мкм, тогда как в спектрах продуктов реакции сополимера с аминами специфических полос поглощения не обнаружено. На основании этого наблюдения автор делает вывод о том, что хромофорные группы продуктов реакции в значительной мере отличаются от соответствующей группы  $\beta$ -каротина с достаточно длинной (11 звеньев) цепью сопряженных С=С-связей, т. е. участки сопряжения в продуктах дегидрохлорирования сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом имеют меньшую длину. Автор объясняет это тем, что указанный сополимер имеет структуру блоксополимера и поэтому рост цепи сопряжения при протекании реакции дегидрохлорирования, которая инициируется на более реакционноспособных винилиденхлоридных звеньях, обрывается на винилхлоридных звеньях [77]. Следует отметить, что причиной разрывов цепи сопряжения могут также являться реакции аминирования и сшивки. С увеличением основности используемых аминов скорость реакции возрастает и доля реакций дегидрогалогенирования увеличивается. Так, при дегидрохлорировании описанного выше сополимера использованные амины по реакционной способности располагались в следующей последовательности: *n*-бутиламин > циклогексиламин  $\gg$  N-метиланилин > анилин > N,N-диметиламин.

В зависимости от основности амина реакции, протекающие с галогенсодержащими полимерами, можно разделить на два типа в соответствии со следующей схемой (на примере ПВДХ) [77]

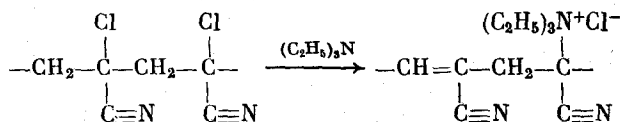




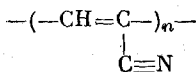
В случае использования амина малой основности ( $pK_a = 4-5$ ) реакция протекает по схеме (1). В этом случае в значительной степени протекают реакции аминирования по механизму нуклеофильного замещения ( $R'$  — фенил,  $R''$  — метил). По схеме (2) реакция протекает в случае использования амина высокой основности ( $pK_a = 9-10$ ). В этом случае на начальных стадиях реакции доминирует процесс дегидрогалогенирования, а аминирование может происходить по механизму присоединения аминов ( $R = n$ -бутил; циклогексил) к образовавшимся кратным связям [77].

Дегидрохлорирование поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила (ПХАН) в растворе в ацетоне под действием триэтиламина приводит к образованию полимера черного цвета, растворимого в полярных растворителях и даже в воде [79, 80]. В ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связей  $C-Cl$  ( $640\text{ см}^{-1}$ ) в исходном полимере и появляются сильные полосы поглощения при  $1640$  и  $1730\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний сопряженных  $C=C$ -связей и карбонильных групп  $O=C$  соответственно. В области  $2100-2200\text{ см}^{-1}$  проявляются две сильные полосы поглощения, характерные для колебаний нитрильных групп  $N\equiv C-$ , сопряженных ( $2215\text{ см}^{-1}$ ) и изолированных ( $2250\text{ см}^{-1}$ ) по отношению к основной цепи [80].

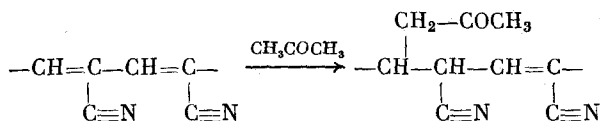
Растворимость продукта дегидрохлорирования ПХАН объясняется протеканием побочных реакций замещения атомов хлора третичным амином с образованием четвертичных аммониевых заместителей



Действительно, при прогревании продукта дегидрохлорирования в течение 4–5 ч в вакууме при  $180-190^\circ\text{C}$  возгоняется гидрохлорид триэтиламина. При этом растворимость в воде утрачивается. В ИК-спектре термообработанного продукта дегидрохлорирования полоса поглощения при  $2250\text{ см}^{-1}$  (изолированные группы  $N\equiv C-$ ) исчезает и остается сильная полоса при  $2200\text{ см}^{-1}$  (сопряженные группы  $N\equiv C-$ ). В диапазоне  $1000-1700\text{ см}^{-1}$  наблюдается очень широкая полоса поглощения с пиком при  $1630\text{ см}^{-1}$ , характерным для валентных колебаний сопряженных  $C=C$ -связей полимерной цепи. Полная растворимость в ДМФА исключает образование сшивок, поэтому конечному продукту дегидрохлорирования и термообработки ПХАН приписывается структура полицианполиена (полицианацетилена) [80]



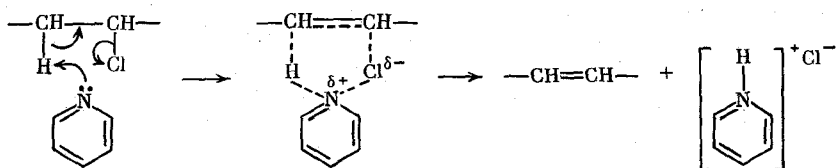
Наличие в продуктах дегидрохлорирования ПХАН карбонильных групп объясняется протеканием побочных реакций присоединения ацетона к двойным  $C=C$ -связям, которому способствует сильное электроакцепторное влияние группы  $N\equiv C-$ :



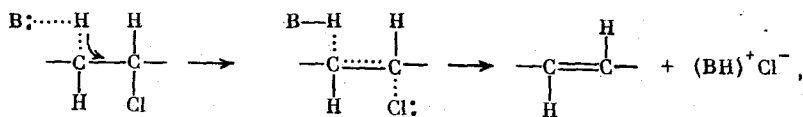
Аналогично протекает обратимая реакция алкоксилирования по двойным  $C=C$ -связям при проведении дегидрохлорирования под действием алколюлятов щелочных металлов [80].

При взаимодействии галогенсодержащих полимеров с пиридином при

повышенных температурах преимущественно протекает реакция дегидрогалогенирования [71—73, 76]. Поливинилхлорид и пиридин имеют различные параметры растворимости (9,4 и 10,7 соответственно), однако ПВХ легко растворяется в пиридине. Это возможно только в случае специфического взаимодействия пиридина с ПВХ. Поэтому по аналогии с механизмом дегидрохлорирования ПВХ в диметилформамиде [84, 85], был предложен механизм дегидрохлорирования, включающий образование промежуточного комплекса пиридина с полимером, что способствует отщеплению HCl в форме гидрохлорида пиридина [71, 72]:



Позднее на основании того, что образующиеся при дегидрогалогенировании двойные связи имеют преимущественно *транс*-конфигурацию, схема механизма реакции была уточнена следующим образом [73]:



В — пиридин

С увеличением температуры и времени проведения реакции степень дегидрохлорирования непрерывно возрастает [71]. Длина полиеновых последовательностей и общее число двойных связей в продуктах реакции с увеличением продолжительности дегидрохлорирования также непрерывно возрастают [72].

На глубоких стадиях дегидрохлорирования наблюдается выпадение полимера из реакционного раствора, что авторы считают следствием интенсивного протекания реакций сшивки [71, 72]. Следует, однако, отметить, что с увеличением длины сопряжения в цепи растворимость продуктов реакции снижается, что тоже может служить причиной выпадения полимера из раствора.

При высоких температурах и длительном времени проведения реакции процессы дегидрохлорирования и сшивки являются конкурирующими. Для реакции сшивки авторы предложили схему межмолекулярного дегидрохлорирования [72]. Однако принимая во внимание описанный выше механизм реакции дегидрогалогенирования, включающий акт β-элиминирования в полимерной цепи, можно сделать вывод о том, что вероятность протекания межцепного дегидрогалогенирования значительно ниже, чем внутримолекулярного. Более вероятным представляется протекание процессов сшивки по механизмам, предложенным для полимеров с системами сопряженных кратных связей, например — полиацетилена [86].

Следует отметить, что в ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВХ под действием аминов полосы поглощения, соответствующие колебаниям тройных ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) или кумулированных ( $=\text{C}=\text{C}=$ ) двойных углерод-углеродных связей, отсутствовали [75—77].

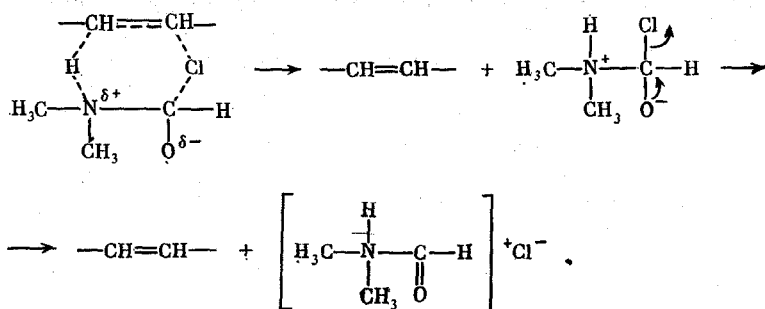
## V. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Некоторые N-замещенные амиды, такие, как N-метилпирролидон, N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), являются полярными апротонными растворителями, обладающими основными свойствами. Даже при незначительном повышении температуры они способствуют отщеплению HCl от ПВХ с образованием полиеновых структур [83]. В этой области наиболее подробно изучена реакция дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА [83—85, 87—92].

При изучении деструкции ПВХ в растворе при высокой температуре (198° С) было обнаружено, что скорость реакции дегидрохлорирования в ДМФА более чем на два порядка превышает скорость реакции в других высококипящих растворителях, таких, как этилбензоат, тритолуилфосфат, дибутилфталат, диоктилфталат, бензофенон, бензиловый спирт и дихлорнафталин [84, 87]. Кроме того, по данным УФ-спектроскопии, длина образующихся полиенов при проведении реакции в ДМФА намного превышает длину сопряжения в случае использования вышеуказанных растворителей [85, 87].

Наблюдаемый эффект объясняется взаимодействием ПВХ с ДМФА. Этот вывод подтверждается тем, что ПВХ хорошо растворим в ДМФА, несмотря на значительное различие параметров растворимости (9,6 и 12,1 соответственно) [85]. Роль амида в реакции дегидрохлорирования была подтверждена опытным путем при проведении деструкции ПВХ в этилбензоате в присутствии акриламида [84].

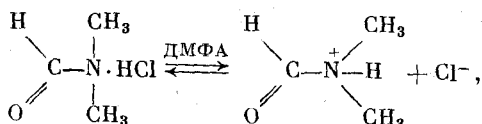
В результате образования промежуточного комплекса между молекулами ДМФА и элементарными звеньями полимера снижается энергия диссоциации связей C—H и C—Cl, что облегчает отщепление HCl [84, 85, 87]. Выделяющийся при дегидрохлорировании HCl связывается растворителем:



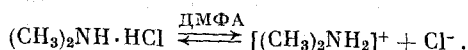
Реакция дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА носит автокаталитический характер. Это обусловлено не только действием ДМФА [88], но и влиянием присутствующих в нем примесей аминного характера [89, 90], а также продуктов реакции (HCl и Cl<sup>-</sup>), накапливающихся в растворе [90]. Диметилформамид, даже свежеперегнанный, всегда содержит небольшие количества диметиламина, муравьиной кислоты и муравьинокислого диметиламина [93], содержание которых колеблется в пределах 10<sup>-3</sup>—10<sup>-2</sup> моль/л [90]. Кроме того, при высоких температурах наблюдается разложение ДМФА на диметиламин и муравьиную кислоту. Деструкция ДМФА может ускоряться выделяющимся при дегидрохлорировании HCl [94]. Солянокислый ДМФА [95], образующийся в процессе дегидрохлорирования, при температурах выше 90° С разлагается на окись углерода и гидрохлорид диметиламина, который также способен катализировать реакцию дегидрохлорирования [85]. Скорость дегидрохлорирования ПВХ в разбавленных растворах в ДМФА прямо пропорциональна концентрации свободного диметиламина. По экстраполяции скорости реакции на нуле-

вую концентрацию диметиламина можно судить о дегидрохлорировании ПВХ в «абсолютно чистом» ДМФА. Скорость реакции в чистом ДМФА на два порядка превышает скорость деструкции порошка ПВХ в отсутствие растворителя при прочих равных условиях [90].

Образующиеся в процессе дегидрохлорирования солянокислые ДМФА и диметиламин в растворе в ДМФА находятся в диссоциированном состоянии [96]



или



Ионы галогенов в диполярных апротонных растворителях (таких, как ДМФА, ДМАА и др.) являются как сильными основаниями, так и сильными нуклеофильными агентами [97] и способны ускорять реакцию дегидрохлорирования [90].

Таким образом, автокаталитический характер реакции дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА обусловлен влиянием примесей аминного типа и продуктов реакции ( $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}^-$ ).

Для автокаталитической реакции дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА эмпирически выведено кинетическое уравнение, хорошо согласующееся с экспериментальными данными [88]

$$dX/dt = kX \cdot (1 - X),$$

где  $X$  — число молей выделившегося  $\text{HCl}$  на элементарное звено ПВХ,  $k$  — константа скорости реакции. Однако позднее, в работе [91] показано, что приведенное уравнение является приближенным и может быть использовано для описания кинетики дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА лишь при высокой концентрации полимера и высоких температурах проведения реакции. На начальной стадии процесса дегидрохлорирование начинается в основной среде ( $\text{pH}$  10–12) и является результатом взаимодействия ПВХ с ДМФА и примесями аминного типа. По мере отщепления  $\text{HCl}$  происходит снижение  $\text{pH}$  раствора до 4–2, и основными катализирующими агентами становятся  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCl}$ . Поэтому для описания кинетики процесса авторы [91] использовали уравнение с двумя константами, предложенное для автокаталитической термодеструкции порошка ПВХ.

$$q = \frac{K_1}{K_2} \left\{ \exp \left[ K_2 \left( 1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t \right] - 1 \right\} / \left\{ 1 + \frac{K_1}{K_2} \exp \left[ K_2 \left( 1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t \right] \right\},$$

где  $q$  — количество  $\text{HCl}$ , выделившегося из ПВХ за время  $t$  на элементарное звено полимера;  $K_1$  — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ, обусловленная основностью ДМФА;  $K_2$  — суммарная константа, включающая каталитическое действие накапливающихся в растворе хлорсодержащих продуктов [92]. Данное уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при дегидрохлорировании ПВХ в ДМФА в широком диапазоне температур, концентраций полимера и различных добавок, замедляющих или ускоряющих дегидрохлорирование [91].

В общем случае реакция дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА должна описываться S-образной кривой, которую условно можно разделить на три участка: 1) ускорение дегидрохлорирования, катализируемое ДМФА и примесями основного характера; 2) в кислой среде на него накладывается автокаталитическое действие  $\text{HCl}$  и иона  $\text{Cl}^-$ ; 3) при структурировании растворенного ПВХ и образовании длинных сопря-

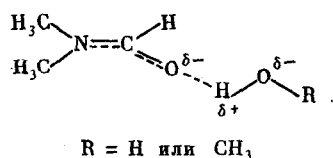
женных полиенов дегидрохлорирование замедляется [91]. Первые два участка хорошо описываются кинетическим уравнением с двумя константами. Значения энергии активации дегидрохлорирования, рассчитанные по уравнению Аррениуса в работах [91] и [88], близки и составляют  $23,5 \pm 0,5$  и  $22,2$  ккал/моль соответственно.

При проведении реакции дегидрохлорирования в вакууме или в атмосфере азота длина образующихся сопряженных полиенов достигала 13—16 звеньев  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , тогда как в присутствии кислорода не превышала 4—5, что объясняется окислением двойных связей, приводящим к разрывам в цепи сопряжения [85].

При повышении концентрации полимера в растворе длина образующихся полиенов увеличивается. По мере углубления процесса дегидрохлорирования реакция замедляется, что объясняется частичным структурированием полимера вследствие протекания побочных реакций сшивки и снижением подвижности сегментов макромолекул, а также образованием полиенов с длинной цепью сопряжения [91].

Степень дегидрохлорирования возрастает с увеличением продолжительности реакции. При добавлении ТГФ к реакционному раствору скорость реакции и степень дегидрохлорирования уменьшаются прямо пропорционально концентрации ДМФА. При увеличении концентрации полимера в растворе скорость процесса и степень дегидрохлорирования возрастают [98].

Добавление воды или метанола к реакционному раствору приводит к значительному ингибированию дегидрохлорирования, что объясняется образованием водородных связей и, как следствие, снижением основности ДМФА [98]:



Исследование превращения  $\text{ПВХ}$  в различных растворителях при температурах  $100-170^\circ \text{C}$  показало, что в растворителях, обладающих значительной нуклеофильностью и основностью (пиридин, морфолин) реакции дегидрохлорирования и замещения протекают параллельно. В растворителях, обладающих значительной основностью, но слабой нуклеофильностью (ДМФА, ДМАА), протекает преимущественно отщепление галогеноводорода. В растворителях, обладающих слабой нуклеофильностью и основностью (ТГФ, циклогексанон, нитробензол), ПВХ не подвергается изменениям. При использовании растворителей, обладающих слабой основностью и сильной нуклеофильностью (диоктилфталат, бензиловый спирт), в значительной степени протекают реакции замещения [98].

## VI. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

В ряде работ исследована реакция дегидрогалогенирования ПВХ [99—104, 106, 107, 109—111], поливинилбромид [99], а также ПВДХ, ХПВХ и сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом [111] под действием комплексов N-замещенных амидов с солями металлов.

Структура продуктов дегидрогалогенирования зависит от условий проведения реакции, структуры исходного полимера, а также от природы используемых растворителя (амида) и соли.

С увеличением содержания солей металлов в растворе, концентрации

полимера и температуры проведения процесса (от 80 до 110° С) степень дегидрогалогенирования и скорость реакции увеличиваются [99—101]. Степень дегидрогалогенирования возрастает также с увеличением продолжительности реакции [99, 100] и степени полимеризации исходного полимера [102].

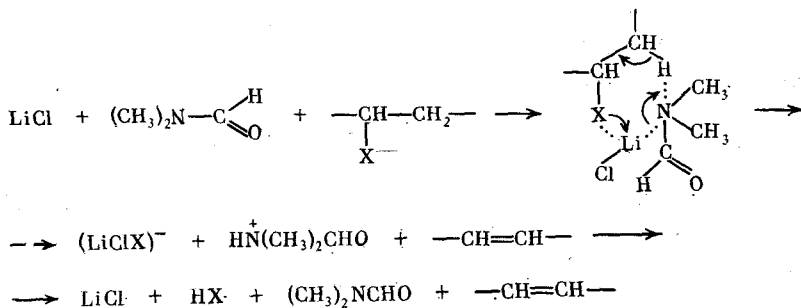
Присутствие кислорода в реакционной смеси приводит к снижению скорости реакции дегидрогалогенирования и протеканию побочных процессов деструкции полимера [102]. Разбавление реакционного раствора тетрагидрофураном приводит к снижению степени дегидрогалогенирования и скорости реакции [99].

Следует отметить, что при достижении степени превращения 30—40% продукты дегидрогалогенирования теряют растворимость и выпадают из раствора [99].

По мере протекания процесса дегидрохлорирования ПВХ в ИК-спектрах продуктов реакции уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 690 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний С—Сl-связей в исходном полимере и появляются новые интенсивные полосы поглощения в области 1000 и 1600 см<sup>-1</sup> [101, 103, 104], характерные для деформационных колебаний С—Н-связей в *транс*-полиенах и валентных колебаний сопряженных двойных С=С-связей соответственно. В области 730 см<sup>-1</sup> появляется очень слабая полоса, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям С—Н-связей при двойной С=С-связи в *цис*-конфигурации [104]. При проведении реакции дегидрохлорирования в присутствии кислорода в ИК-спектрах продуктов наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1760 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний группы  $O=C<$  [103].

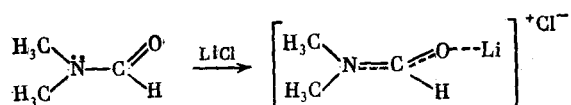
Проведение дегидрохлорирования ПВХ в системе ДМФА—LiCl (LiBr, MgCl<sub>2</sub>) приводило к образованию длинных полиеновых структур с числом сопряженных двойных связей  $n > 14$ . В спектре поглощения в УФ- и видимой областях наблюдается широкий максимум при 550 мкм. В спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВХ в системе ДМФА—ацетат лития или гидрат хлорида магния (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) наблюдается серия максимумов, характерных для поглощения относительно коротких полиенов с числом звеньев  $n = 4 \div 14$ . Хлориды цинка, меди, кобальта, никеля и кадмия, а также карбонат лития оказались неактивны в реакции дегидрогалогенирования [99].

Впервые система LiCl—ДМФА была использована в реакции дегидробромирования бромкетостероидов [105], для которой предложен механизм отщепления галогеноводорода в результате одновременной атаки катиона лития и ДМФА на алкилгалогенид и согласованного электронного смещения в шестизвенном цикле, включающем галогенсодержащее соединение, молекулу ДМФА и молекулу LiCl:



X — галоген.

Однако этот механизм, придавая наибольшее значение координационной способности катиона, не объясняет активность одних солей и неактивность других в реакции дегидрогалогенирования.

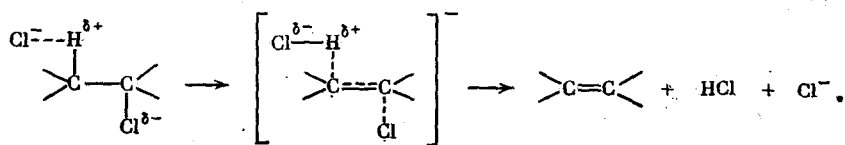


Хлорид лития образует с ДМФА устойчивый комплекс [101], который в растворе в ДМФА находится в диссоциированном состоянии. Как было отмечено выше в гл. V, ионы галогенов в диполярных апротонных растворителях являются сильными основаниями и нуклеофильными агентами [97]. Поэтому основным агентом дегидрогалогенирования в системе ДМФА — соли металлов являются анионы (в частности  $\text{Cl}^-$ ) [99] и их ионные пары [106, 107]. Нуклеофильное замещение атомов галогена в полимерах анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  не препятствует дальнейшему дегидрогалогенированию. Однако в случае протекания необратимых реакций замещения негалогидными анионами, длина образующихся в процессе реакции полиеновых последовательностей ограничивается наличием этих заместителей. Так, в случае использования для дегидрогалогенирования ацетата лития или гидрата хлорида магния, реакции замещения ацетатными и гидроксильными группами приводят к уменьшению длины образующихся полиенов [99].

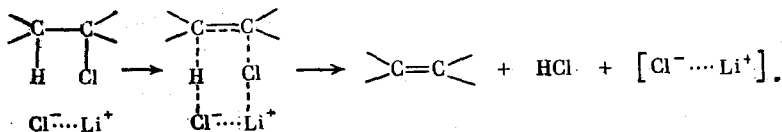
Соли тяжелых металлов, несмотря на их растворимость в ДМФА, не подвергаются диссоциации [108], чем объясняется неактивность этих солей в реакции дегидрогалогенирования. Кроме того, некоторые соли образуют устойчивые комплексы с ДМФА (например,  $\text{ZnCl}_2$ ) и ингибируют реакцию дегидрогалогенирования [90, 102].

Скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии  $\text{LiCl}$  и структура продуктов реакции в значительной степени зависят от стереоструктуры (тактичности) исходного полимера и полярности растворителя [102, 106, 109]. В случае использования в качестве растворителя гексаметилтриамидофосфата (ГМТФ) скорость реакции и длина образующихся полиенов значительно выше по сравнению с использованием ДМФА [106, 109]. Дегидрохлорирование синдиотактического ПВХ как в ДМФА, так и в ГМТФ приводит к образованию значительно более длинных полиеновых структур по сравнению с атактическим полимером. При увеличении содержания в исходном ПВХ синдиотактической фракции скорость дегидрохлорирования в ДМФА уменьшается (энергия активации резко возрастает), тогда как в ГМТФ скорость реакции возрастает, а энергия активации уменьшается [106, 109]. Это явление объясняется существованием двух параллельных механизмов дегидрогалогенирования, находящихся в равновесии, которое смещается в сторону одного из них в зависимости от стереоструктуры исходного полимера и полярности растворителя [106].

А. Механизм ионного  $\beta$ -элиминирования ( $\text{E}_2$  [41]) под действием аниона галогена ( $\text{Cl}^-$ ):



Б. Механизм дегидрогалогенирования под действием ионной пары [ $\text{Cl}^- \cdots \text{Li}^+$ ]:



Не учитывая роли растворителя, можно заметить, что синдиотактическая структура полимера благоприятствует механизму (А), тогда как изотактическая — механизму (Б).

Концентрация несольватированного аниона  $\text{Cl}^-$  и сольватированного катиона  $\text{Li}^+$  значительно выше в ГМТФ, чем в ДМФА. Поэтому основной характер  $\text{Cl}^-$  более ярко выражен в ГМТФ, и, следовательно, при дегидрохлорировании ПВХ ионный механизм (А) преобладает, тогда как в ДМФА преобладает механизм действия ионной пары (Б) [106].

Энергия активации дегидрохлорирования в каждом конкретном случае является суммой энергий активации соответствующих механизмов и зависит от тактичности исходного полимера и полярности растворителя. Длина полиеновых цепочек зависит, таким образом, не только от доли побочных реакций сшивки, замещения и окисления, но и от равновесия между механизмами дегидрогалогенирования. Ионное элиминирование (А) приводит к образованию более длинных полиенов по сравнению с механизмом действия ионной пары (Б) [106].

В целом, дегидрохлорирование ПВХ в системе ДМФА —  $\text{LiCl}$  включает две стадии. На первой (быстрой) стадии происходит дегидрохлорирование изо- и гетеротактических структур в макромолекулах с образованием коротких полиеновых фрагментов. На второй (медленной) стадии происходит дегидрохлорирование синдиотактических структур с образованием длинных последовательностей сопряженных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей [110]. Изменение длины образующихся при дегидрохлорировании полиенов в зависимости от тактичности исходного ПВХ обусловлено стереоспецификой элементарных актов отщепления  $\text{HCl}$  [104, 110].

Активность солей щелочных металлов зависит от электроотрицательности катиона и дипольного момента соли. Скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается в ряду  $\text{LiI} < \text{NaI} < \text{KI} < \text{RbI}$ . Сольватирующая способность ДМФА относительно катиона ионной пары  $\text{M}^+(\text{ДМФА})_n\text{I}^-$  ( $\text{M}$  — металл) увеличивается по мере снижения электроотрицательности катиона (от 1,0 для  $\text{Li}$  до 0,8 для  $\text{Rb}$ ). Поэтому по мере уменьшения электроотрицательности катиона  $\text{M}^+$  увеличивается вклад действия растворителя и анион ионной пары приближается по своему характеру к свободному иону, т. е. его основность увеличивается [107].

В ряду галогенидов лития скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается в следующем порядке:  $\text{LiI} < \text{LiBr} < \text{LiCl}$  [107]. Сольватация анионов снижается с увеличением их диаметра [97], поэтому основность анионов в растворе увеличивается.

Использование солей лития, образованных анионами, обладающими значительной нуклеофильностью (цианид, роданид, нитрит, а также органических солей — ацетат, бензоат, фенолят и тиофенолят) приводило к снижению скорости дегидрохлорирования по сравнению с системой  $\text{LiCl}$  — ДМФА и образованию коротких полиенов вследствие протекания побочных реакций замещения [107].

Скорость реакции дегидрохлорирования ПВХ под действием системы  $\text{LiCl}$  — ДМФА описывается уравнением [101]

$$\frac{d\text{HCl}}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПВХ}] \cdot [\text{LiCl}] + k_2 \cdot [\text{ПВХ}]_1 \cdot [\text{LiCl}] + \dots + k_n \cdot [\text{ПВХ}]_{n-1} \cdot [\text{LiCl}],$$

или

$$\frac{d\text{HCl}}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПВХ}]_0 \cdot [\text{LiCl}] \cdot e^{-k \cdot [\text{LiCl}] \cdot t},$$



где  $k_n$  — константа скорости элементарной реакции отщепления с образованием 1, 2, ...,  $n$  сопряженных двойных связей;  $[\text{ПВХ}]_0$  — исходная концентрация ПВХ;  $[\text{ПВХ}]_n$  — концентрация макромолекул, содержащих 1, 2, ...,  $n$  сопряженных двойных связей;  $[\text{LiCl}]$  — концентрация  $\text{LiCl}$ ;  $t$  — время проведения реакции.

Для начальной скорости реакции (при  $t \rightarrow 0$ ) кинетическое уравнение имеет вид

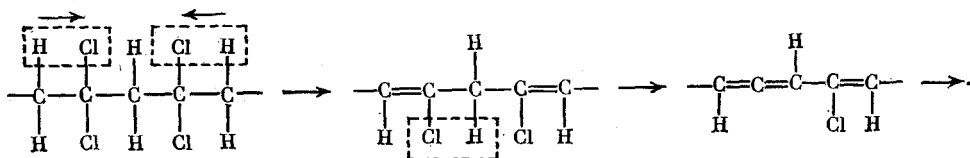
$$d\text{HCl}/dt = k_1 \cdot n \cdot [\text{ПВХ}]_0 \cdot [\text{LiCl}].$$

Реакция дегидрохлорирования полимеров, содержащих более одного атома хлора на одно мономерное звено (ПВДХ, ХПВХ и сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом) протекает значительно быстрее по сравнению с чистым ПВХ и до более высоких степеней превращения (при дегидрохлорировании ПВДХ отщепляется в среднем до 1,4 атома  $\text{Cl}$  на одно мономерное звено) [111]. Этот эффект согласуется с результатами, полученными при изучении дегидрофторирования фторсодержащих полимеров аминами [81] и объясняется увеличением подвижности атомов водорода и уменьшением энергии диссоциации связи углерод — галоген с увеличением содержания галогена в полимере.

Структура продуктов реакции при дегидрохлорировании системой  $\text{LiCl}$  — ДМФА также зависит от содержания хлора в исходных полимерах. При дегидрохлорировании полимеров, содержащих до 64% хлора, образуются длинные полиеновые последовательности с числом сопряженных двойных связей  $n > 14$ . Однако дегидрохлорирование полимеров, содержащих более 64% хлора, приводит к образованию относительно коротких полиенов ( $n = 6 \div 13$ ) [111]. Авторы объясняют это явление «взаимным ограничением» растущих полиеновых фрагментов за счет их изолирования метиленовым атомом углерода:



С увеличением содержания хлора в полимере скорость инициирования дегидрохлорирования возрастает и поэтому в полимерной цепи может одновременно образоваться несколько растущих полиеновых последовательностей, что увеличивает вероятность их «взаимного ограничения». Однако такое объяснение прерывания сопряжения приемлемо только для ПВХ и поливинилбромидов. Принимая во внимание достигаемую степень дегидрохлорирования, когда, в случае ПВДХ, на одно мономерное звено в среднем отщепляется до 1,4 атомов  $\text{Cl}$ , можно сделать вывод о том, что в случае полимеров с высоким содержанием хлора, метиленовые и хлорметиленовые группы, оставшиеся в полимере вследствие «взаимного ограничения» растущих полиенов, должны подвергаться дальнейшему дегидрохлорированию:



→ и т.д.

По-видимому, уменьшение длины образующихся полиенов с увеличением содержания хлора в исходных полимерах объясняется увеличением доли побочных реакций сшивки при относительно высокой температуре проведения реакции дегидрохлорирования (80—100° С). Кроме того, по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, продукты реакции

содержат азот- и кислородсодержащие группы, которые авторы относят к свободному ДМФА, удерживаемому осажденным полимером, и к окисленным структурам соответственно. Однако возможно, что с увеличением содержания хлора в полимере возрастает вероятность протекания реакций замещения между галогенсодержащим полимером и ДМФА или продуктами его деструкции.

## VII. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В ряде работ исследована реакция дегидрохлорирования ПВХ [112—115], ХПВХ [113, 114] и ПВДХ [113, 114, 116—118] под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке. Реакцию проводили в широком диапазоне температур: от  $-60$  до  $50^\circ\text{C}$  с растворами полимеров, а также с порошками и пленками. При проведении реакции дегидрогалогенирования при температурах выше  $-33^\circ\text{C}$  (температура кипения аммиака) требуется повышение давления в реакторе.

Использование амидов щелочных металлов позволяет достигать полного дегидрогалогенирования даже при пониженных температурах, что сводит к минимуму долю побочных реакций сшивки и способствует образованию структур с длинными последовательностями сопряженных кратных связей. Так, например, полностью дегидрохлорированный ПВХ, не содержащий хлора, плавится при температуре  $395\text{—}410^\circ\text{C}$  [112, 115], что свидетельствует о линейном строении продукта дегидрохлорирования (отсутствии пространственных сшивок).

Дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров в растворе [114] протекает быстрее, чем с порошками и пленками [45]. Степень дегидрогалогенирования возрастает с увеличением температуры и времени проведения реакции, а также с увеличением концентрации амида щелочного металла [113, 114, 117].

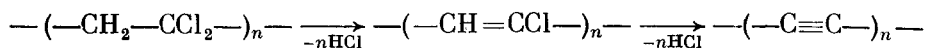
По мере протекания процесса дегидрохлорирования в ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для исходных полимеров и появляются полосы поглощения при  $990$ ,  $1600$  и  $3030\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний  $\text{C—H}$ -связей при двойной *транс*- $\text{C}=\text{C}$ -связи, валентных колебаний сопряженных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей и валентных колебаний  $\text{C—H}$ -связей при двойной  $\text{C}=\text{C}$ -связи соответственно [45, 113—117]. В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВДХ и ХПВХ наблюдается также полоса поглощения в области  $2200\text{ см}^{-1}$ , приписываемая валентным колебаниям тройных  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей [45, 113, 114, 116, 117].

Исследование продуктов дегидрохлорирования ПВХ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что эти продукты имеют структуру, сходную со структурой некристаллического *транс*-полиацетилена [114, 115].

В спектрах ЭПР продуктов полного дегидрохлорирования ПВХ наблюдается узкий одиночный сигнал с шириной линии  $7\text{—}12\text{ Э}$  [112, 114, 115]. С увеличением степени дегидрохлорирования ширина линии уменьшается [115]. Величина  $g$ -фактора составляет  $2,000 \pm 0,005$  [112]. Для продуктов дегидрохлорирования ПВДХ характерна более узкая линия в ЭПР-спектре ( $5\text{—}9\text{ Э}$ ). С увеличением степени дегидрохлорирования время спин-решеточной релаксации уменьшается и достигает значения  $10^{-6}\text{ с}$  [116].

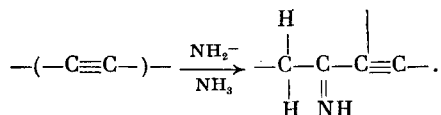
Из рассмотрения ЭПР-спектров можно сделать вывод о существовании в продуктах дегидрохлорирования делокализованных неспаренных электронов, которые стабилизируются длинной цепью сопряженных кратных связей [114]. С увеличением степени превращения концентрация неспаренных электронов возрастает и достигает значения  $1,4 \cdot 10^{21}\text{ спин/г}$  для продукта дегидрохлорирования ПВДХ [116].

Следует отметить, что реакция дегидрохлорирования ПВДХ под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке была предложена в качестве встречного синтеза карбина [116], протекающего по двухступенчатому механизму [117]



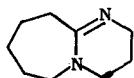
В работах [112—115] приводятся данные элементного анализа, согласно которым сумма содержания углерода и водорода в продуктах исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ, не содержащих хлора, отличается от 100%. Авторы объясняют это отличие присутствием кислорода, который появляется в продуктах дегидрохлорирования вследствие протекания реакций окисления. Кроме того, полностью дегидрохлорированные ПВХ и ПВДХ не содержали азота [112—115]. Однако в работе [117] при изучении реакции дегидрохлорирования ПВДХ амидами натрия и калия в жидком аммиаке при температурах  $-55$  и  $0^\circ\text{C}$  было показано, что основной процесс отщепления  $\text{HCl}$  сопровождается побочной реакцией аминирования. Так, например, при проведении процесса дегидрохлорирования при  $0^\circ\text{C}$  в течение 30 ч продукты реакции содержали 8,3% азота. Показано, что содержание азота в продуктах реакции возрастает с увеличением продолжительности дегидрохлорирования, концентрации амида щелочного металла в растворе и степени дегидрохлорирования [117].

Действительно, амиды щелочных металлов помимо высокой основности обладают значительной нуклеофильностью. Поэтому при проведении реакции дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке следует ожидать протекания побочных реакций нуклеофильного замещения атомов галогена. Кроме этого возможно протекание реакций присоединения аммиака к кратным связям [117]



## VIII. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦЕНА-7

В последние годы в научной литературе стали появляться работы, в которых в качестве дегидрогалогенирующего агента для галогенсодержащих полимеров используется сильное органическое основание 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7 (ДБУ) [58, 119—122]:



В работах [58, 119] была изучена реакция дегидрохлорирования образцов ПВХ с различной степенью полимеризации, в растворе в полярных растворителях под действием ДБУ. В качестве растворителей использовались диметилсульфоксид, ТГФ, ГМТФ и ДМФА. Реакцию проводили при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Показано, что степень дегидрохлорирования не зависит от молекулярной массы исходного ПВХ.

В результате дегидрохлорирования образуются длинные последовательности сопряженных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей. Оценка длины полиеновых последовательностей по данным элементного анализа дала величину 8—15 звеньев  $\text{—CH}=\text{CH—}$ . Образцы дегидрохлорированного ПВХ содержали 2,8—4,9% остаточного хлора, а также 5,0—7,5% азота, что, по мнению

авторов, объясняется частичным допированием образующегося полиена молекулами ДБУ [58].

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования наблюдается очень сильная полоса поглощения при  $1015\text{ см}^{-1}$ , характерная для *транс*-полиацетилена [58, 119]. В УФ-спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области 670 нм, приписываемая  $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным возбуждениям [58]. После частичного гидрирования продукта дегидрохлорирования ПВХ, легированного калием, в УФ-спектрах наблюдались полосы поглощения при 240, 280, 310, 340, 380, 400 и 420 нм, отнесенные авторами к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в структурах  $-(\text{—CH=CH—})_n-$ , где  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$  и 8 соответственно [119].

В дифракционном рентгеновском спектре получаемых полиенов наблюдается слабое гало при  $2\theta = 20\text{--}25^\circ$ , что указывает на очень низкую степень кристалличности [58]. С увеличением молекулярной массы исходного ПВХ интенсивность этого гало уменьшается, что свидетельствует о снижении степени кристалличности.

В работах [120, 121] исследован процесс дегидрохлорирования пленок ПВХ. Дегидрохлорирование проводили в две стадии. На первой стадии реакцию проводили в смеси ДМФА с метанолом при объемном соотношении 2 : 3 для предотвращения растворения пленки ПВХ в реакционной смеси, при  $50^\circ\text{C}$  в течение 36 ч в токе азота. По мере протекания дегидрохлорирования в ИК-спектрах продуктов реакции уменьшается интенсивность полос поглощения C—Cl-связей, характерных для исходного ПВХ в области  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$  и появляются новые полосы при  $1010$  и  $3015\text{ см}^{-1}$ , характерные для деформационных и валентных колебаний C—H-связей в *транс*-полиацетилене соответственно.

Степень дегидрохлорирования возрастает с увеличением концентрации ДБУ, а также с увеличением времени проведения реакции до 40 ч, достигая значения 0,8, после чего не изменяется (при молярном соотношении  $\text{ДБУ/Cl} = 4$ ) [120].

В ИК-спектрах пленок после первой стадии дегидрохлорирования наблюдается ярко выраженная полоса поглощения при  $605\text{ см}^{-1}$ . В спектрах исходного ПВХ эта полоса отсутствует, тогда как ярко выражена полоса при  $615\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в ИК-спектрах при  $605$  и  $615\text{ см}^{-1}$  приписываются валентным колебаниям связей C—Cl в кристаллическом и аморфном ПВХ соответственно. Таким образом, при дегидрохлорировании на первой стадии отщепление HCl происходит преимущественно в аморфной фазе ПВХ, тогда как кристаллическая область не изменяется. Поэтому максимально достигаемое на первой стадии реакции значение степени дегидрохлорирования 0,8 объясняется присутствием в исходном ПВХ около 20% кристаллической фракции, более устойчивой к дегидрохлорированию [120].

После первой стадии реакции пленки утрачивали растворимость, что делало возможным использование на второй стадии чистых растворителей. На второй стадии реакцию проводили в чистом ДМФА при  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в токе азота. Авторы ожидали, что на второй стадии кристаллические области ПВХ будут набухать в растворителе и подвергаться дальнейшему дегидрохлорированию. Действительно, на второй стадии степень дегидрохлорирования увеличивается до 0,95. Полоса поглощения при  $605\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах продуктов реакции почти полностью исчезает, что свидетельствует о дегидрохлорировании кристаллической фракции. В спектрах продуктов наблюдаются полосы поглощения при  $1665$ ,  $1720$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1665$  и  $1720\text{ см}^{-1}$  приписываются поглощению  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных и изолированных кетогрупп соответственно. Полоса при  $3450\text{ см}^{-1}$  приписывается поглощению гидроксильных и гидроперекисных групп. Появление кислородсодержащих групп в продуктах реакции авторы

объясняют взаимодействием полимера с ДМФА. При проведении дегидрохлорирования в аналогичных условиях в циклогексаноне, метилэтилкетоне и ТГФ полосы в ИК-спектрах соответствующие поглощению кислородсодержащих групп, отсутствовали, либо проявлялись очень слабо [120].

Увеличение времени проведения реакции от 36 до 67 ч на первой стадии и от 24 до 48 ч на второй стадии не вызывало заметных изменений в степени дегидрохлорирования и ИК-спектрах продуктов [121].

Исследование продуктов дегидрохлорирования промышленного ПВХ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что образующиеся полиены полностью аморфны [120], тогда как при дегидрохлорировании синдиотактического ПВХ, полученного низкотемпературной полимеризацией были получены поликристаллические пленки аналогичной полиеновой структуры [121].

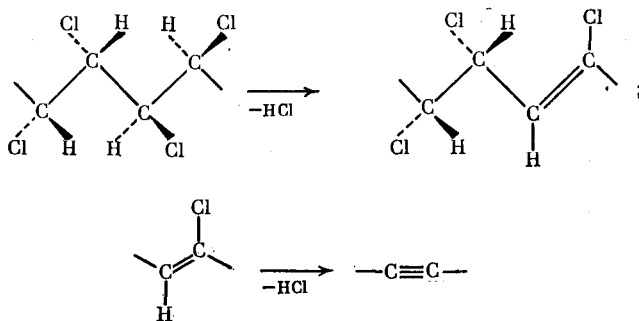
В работе [122] была исследована реакция дегидрохлорирования стереоспецифически хлорированного полиацетилена под действием ДБУ в различных растворителях. В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдаются сильные полосы поглощения в области  $1640$  и  $2130\text{ см}^{-1}$ , приписываемые валентным колебаниям двойных и тройных углерод-углеродных связей соответственно. С увеличением полярности используемого растворителя полоса поглощения тройных связей смещается от  $2140\text{ см}^{-1}$  (для толуола) до  $2121\text{ см}^{-1}$  (для диметилсульфоксида) и увеличивается степень дегидрохлорирования (от 80,8% до 100%). В спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР), продуктов дегидрохлорирования наблюдались интенсивные линии в области  $1550$  и  $1140\text{ см}^{-1}$ , приписываемые валентным колебаниям двойных и ординарных углерод-углеродных связей соответственно в сопряженных *транс*-полиенах. Авторы объясняют присутствие этих полос неполным протеканием реакции хлорирования исходного полиацетилена. В области  $2150\text{ см}^{-1}$  наблюдалась линия, приписываемая авторами валентным колебаниям тройных  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей в макромолекулах полииновой модификации карбина ( $\alpha$ -карбин). При увеличении длины волны возбуждающего света от  $457,9$  до  $632,8\text{ нм}$  частота этой линии уменьшалась от  $2157$  до  $2113\text{ см}^{-1}$  соответственно. В результате численного расчета длины  $\lambda$  образующихся полиинов по данным спектров РКР с использованием эмпирического соотношения

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2104 + 698/(\lambda_{\text{C}\equiv\text{C}} + 1)$$

были определены значения  $\lambda$  от 12 до 65 элементарных звеньев. Здесь  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  — частота колебаний  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в спектре РКР;  $\lambda$  — число звеньев  $\alpha$ -карбина ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ).

В УФ-спектрах полученного карбина наблюдается очень широкая полоса поглощения от  $350$  до  $700\text{ нм}$ , которую авторы объясняют перекрытием полос вследствие  $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждений в полииновых структурах [122].

На основании данных ИК- и УФ-спектроскопии авторами сделан вывод об образовании  $\alpha$ -карбина и предложен механизм двухстадийного *транс*-элиминирования:

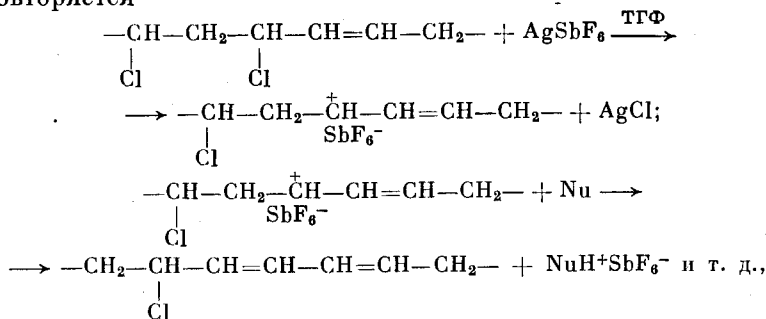


Следует, однако, отметить, что одних только данных колебательной спектроскопии недостаточно для однозначного вывода о типе связей в карбине — полииновом или кумуленовом. Так, по данным расчета, хорошо согласующимся с экспериментальными ИК-спектрами, для колебаний кумуленовых структур в молекулах  $\beta$ -карбина характерны полосы поглощения в области 1600 и 2100 — 2200  $\text{см}^{-1}$  [48]. Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения при 1950  $\text{см}^{-1}$  не является доказательством отсутствия кумуленовой структуры [123, 124]. Кроме того, отнесение линий в области 1140 и 1550  $\text{см}^{-1}$  в спектрах РКР к колебаниям полииновых структур [122] правомерно только отчасти. Так, если линия при 1140  $\text{см}^{-1}$  обусловлена присутствующими в образце фрагментами полиацетилена, то интенсивность линии в области 1550  $\text{см}^{-1}$  непропорционально велика для отнесения ее целиком к колебаниям полииновых структур [125]. Линия в области 2150  $\text{см}^{-1}$  в спектре РКР была отнесена авторами к колебаниям полииновых структур  $\alpha$ -карбина. Однако в работе [54] показано, что в спектрах РКР  $\beta$ -карбина, полученного дегидрогалогенированием поливинилиденгалогенидов, линии в области 2150 и 1550  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям кумулированных двойных связей углеродной цепи. Для однозначного определения типа связей в карбине необходимо подробное исследование его электронной структуры [33, 41, 42, 51, 52].

## IX. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

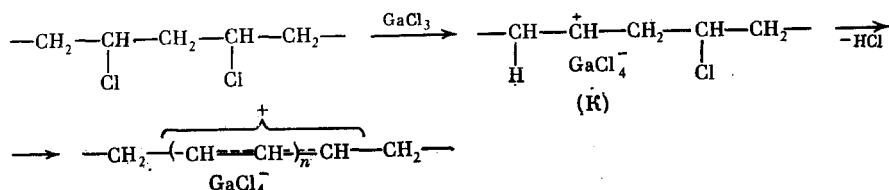
В гл. II—VIII рассмотрены химические агенты и системы, широко применяющиеся в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров. В настоящей главе описаны некоторые другие химические агенты, которые также проявляют активность в реакциях элиминирования галогеноводорода.

В работе [126] при получении привитых сополимеров изобутилена на ПВХ было обнаружено, что алюминийорганические соединения, например хлорид диэтилалюминия, способны дегидрохлорировать ПВХ с образованием незначительного количества (2—5 мол. %) коротких полииновых последовательностей  $-(\text{—CH=CH—})_n-$ , где  $n \leq 5$  (по данным УФ-спектроскопии). При попытке получения привитых сополимеров ТГФ на ПВХ оказалось, что под действием гексафторантимоната серебра протекает процесс дегидрохлорирования ПВХ с образованием полииновых структур из 11 и более сопряженных двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей [127], причем привитые сополимеры получить не удалось. По мнению авторов этих работ [126, 127], инициирование процесса дегидрохлорирования происходит в местах лабильных структур (главным образом аллильные атомы хлора), присутствующих в исходном ПВХ. При замещении аллильного атома хлора анионом  $\text{SbF}_6^-$  (или присоединении молекулы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ) образуется полимерный карбокатион, который отщепляет протон по механизму  $\beta$ -элиминирования с воспроизведением хлораллильной структуры, после чего процесс повторяется



где Nu — нуклеофил, которым может быть молекула ТГФ или другого растворителя [127].

В работе [128] обнаружено, что ПВХ реагирует с треххлористым галлием с отщеплением HCl при комнатной температуре в отсутствие растворителя. Однако степень дегидрохлорирования и длина образующихся полиенов незначительны. Так, например, при содержании  $\text{GaCl}_3$  7,5% степень дегидрохлорирования достигает только 3%. С увеличением содержания  $\text{GaCl}_3$  степень дегидрохлорирования возрастает. В УФ-спектрах продуктов реакции наблюдаются полосы поглощения при 317, 408, 470 и 535 нм, приписываемые аллильным, ди-, три- и тетраенильным катионам соответственно. Образование полиенильных катионов в макромолекулах ПВХ можно представить следующей схемой:



Нестабильность ПВХ в присутствии  $\text{GaCl}_3$  обусловлена высокой ионизирующей способностью  $\text{GaCl}_3$ , а также большим энергетическим выигрышем реакции элиминирования HCl ионом карбония (K) вследствие образования более стабильных аллильного и полиенильных катионов [128].

При обработке ПВХ в растворе различными ароматическими карбанионами [129], полученными на основе металлоорганических соединений, протекают конкурирующие реакции дегидрохлорирования и нуклеофильного замещения. Наибольшая активность в реакции дегидрохлорирования была отмечена для фенилизопропил-карбаниона ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}^-$ ). По данным УФ-спектроскопии длина образующихся полиеновых последовательностей составляет от 5 до 12 сопряженных двойных C=C-связей [129].

При контакте пленок галогенсодержащих полимеров в вакууме с парами пентафторида сурьмы интенсивно протекает реакция дегидрогалогенирования с образованием длинных цепей сопряженных двойных связей [130]. При выдерживании пленки ПВХ в парах  $\text{SbF}_5$  пленка темнеет, а затем становится черной. Для проведения дегидрофторирования политрифторэтилена требовалось повышение температуры, тогда как пленка ПВХ моментально чернела при контакте с парами  $\text{SbF}_5$  при комнатной температуре. Принимая во внимание тот факт, что  $\text{SbF}_5$  является эффективным допантом для полиацетилена [86], можно сделать вывод о перспективности описанного способа дегидрогалогенирования для получения органических полупроводниковых материалов.

В работах [131, 132] исследовано взаимодействие ПВХ с супероксид-анионом. Для этого ПВХ в растворе ТГФ обрабатывали супероксидом калия в атмосфере азота при 40° С. В ИК-спектрах продуктов реакции появляются полосы поглощения при 3300, 1680, 1620 и 765  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые гидроксильным группам,  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенным кетогруппам и полиеновым структурам (1620 и 765  $\text{см}^{-1}$ ) соответственно. Данные УФ-спектроскопии подтверждают наличие сопряженных полиеновых структур в продуктах реакции. По данным элементного анализа, с увеличением продолжительности реакции ПВХ с  $\text{KO}_2$ , содержание хлора в продуктах реакции уменьшается, а содержание кислорода при этом увеличивается. По мнению авторов, иницирование реакции ПВХ с  $\text{O}_2^+$  происходит по механизму нуклеофильного замещения атомов хлора в хлораллильных группах, присутствующих в исходном ПВХ [131, 132]. Образовавшиеся пероксидные макрорадикалы подвергаются вторичным реакциям с образованием

$\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетогрупп, гидроксильных групп, перекисных сшивок, а также полимерных алкокси-радикалов. Алкокси-радикалы могут отщеплять протон от полимерной цепи с образованием алкильных макро-радикалов, которые подвергаются дальнейшему дегидрохлорированию с образованием сопряженных полиеновых структур [131, 132].

В работах [79, 80, 133] предложен способ дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров (поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила [79, 80, 133], ПВХ, хлорированного полибутадиена, поли-2,3-дибромбутена [133]) под действием гидридов щелочных металлов в растворе в ДМФА или в диметилсульфоксиде при 60–80° С с образованием полимеров с системой сопряженных двойных связей.

\* \* \*

Продукты дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, как и большинство полимеров с системой сопряжения, обладают полупроводниковыми свойствами и представляют интерес для использования в электротехнике (источники тока [58, 134, 135]), микроэлектронике ( $p$  —  $n$ -переходы, барьеры Шоттки, фотоэлементы [136]), оптике (поляризующие пленки [137–144]), а также для получения электродов и мембран в электрохимии, защитных покрытий в микроволновой технике [145, 146] и антистатических материалов [146, 147].

Электрофизические свойства полимеров с системой сопряжения, полученных по реакции дегидрогалогенирования, исследованы в широком ряде работ [20, 22, 26, 40, 58, 75, 79, 80, 99, 113, 114, 119–122, 145–157]. Удельная электропроводность продуктов дегидрогалогенирования изменяется в широких пределах ( $10^{-12}$ – $10^{-7}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ) в зависимости от природы исходного полимера, дегидрогалогенирующего агента и условий проведения реакции. Легирование (допирование) продуктов реакции различными электронодонорными или -акцепторными добавками приводит к увеличению электропроводности на 5–8 порядков ( $10^{-6}$ – $10^{-1}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ). В качестве допантов используются иод [20, 22, 26, 40, 119, 120, 122, 150–152, 154], FeCl $_3$  [26, 151], SO $_3$  [58, 119], BF $_3$  [26], AsF $_5$  [119], а также (C $_2$ H $_5$ ) $_4$ NBF $_4$  [156] и фталоцианин меди [155].

Из рассмотрения вышеприведенных результатов исследований можно сделать вывод о том, что химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров является доступным и удобным методом получения карбоцепных полимеров с системой сопряжения в основной цепи, позволяющим получать даже кристаллический полиацетилен [158, 159]. Наиболее эффективными дегидрогалогенирующими агентами являются гидроксиды, алкоголяты и амиды щелочных металлов. Перспективным также представляется дегидрогалогенирование под действием ДБУ и SbF $_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. March J. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. N. Y.: Wiley-Intersci., 1985. 1346 p.
2. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972. B. 5/1b, 5/1d.
3. Mukherjee A. K., Gupta A. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1981. V. C 20. P. 309.
4. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1287.
5. Bednarik L. // Plast. South. Afr. 1984. V. 14. No. 2. P. 27.
6. Minsker K. S., Abdullin M. I., Kolesov S. V., Zaikov G. E. // Dev. Polym. Stab. 1983. V. 6. P. 173.
7. Minsker K. S., Lisitsky V. V., Kolesov S. V., Zaikov G. E. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1981. C 20. P. 243.
8. Rai J. S. P., Mathur G. N. // Pop. Plast. 1978. V. 23. No. 1. P. 18.
9. Rai J. S. P., Mathur G. N. // Ibid. 1977. V. 22. No. 7. P. 23.
10. Close L. G., Gilbert R. D., Fornes R. E. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1977. V. 8. P. 177.



11. Ayrey G., Head B. C., Poller R. C. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 1.
12. Mayer Z. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1974. V. C 10. P. 263.
13. Braun D. // Pure Appl. Chem. 1971. V. 26. P. 173.
14. Braun D. // Gummi-Asbest-Kunstst. 1971. B. 24. S. 902.
15. Onozuka M., Asahina M. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1969. V. 3. P. 235.
16. Kinoshita M. // Vinyls and Polymers. 1969. V. 9. No. 6. P. 13.
17. Geddes W. C. // Rubber Chem. Technol. 1967. V. 40. P. 177.
18. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М. Б. Неймана. М.: Наука, 1964. С. 133.
19. Ikariya M., Takeshita S. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1975. No. 3. P. 555.
20. Kise H., Ogata H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 3443.
21. Kise H. // Ibid. 1982. V. 20. P. 3189.
22. He F.-F., Kise H. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 1395.
23. Dias A. J., McCarthy T. J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1983. V. 49. P. 574.
24. He F.-F., Kise H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1729.
25. Dias A. J., McCarthy T. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2529.
26. Kise H., Sugihara M., He F.-F. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1133.
27. Howang K. T., Iwamoto K., Seno M., Kise H. // Makromol. Chem. 1986. V. 187. P. 611.
28. Faingold-Murshak V., Karvaly B. // Polym. Commun. 1985. V. 26. P. 358.
29. Yie-Shun Ch., Jagur-Grodzinski J., Vofsi D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1193.
30. Fukunaga K., Shirai H., Ide Sh., Kimura M. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1980. No. 7. P. 1148.
31. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F., Paton M. R. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 695.
32. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F. // Ibid. 1985. V. 186. P. 707.
33. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 889.
34. Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
35. Chang E. P., Salovey R. // Polym. Eng. Sci. 1975. V. 15. P. 612.
36. Barton S. S., Boulton G., Harrison B. H., Kemp W. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3534.
37. Barton S. S., Beswick P. G., Harrison B. H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972. Pt 1. V. 68. P. 1647.
38. Barton S. S., Dacey J. R., Harrison B. H. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1971. V. 12. P. 768.
39. Stark J. G. // Educ. Chem. 1967. V. 4. P. 200.
40. Dias A. J., McCarthy T. J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1057.
41. Евсюков С. Е., Кудрявцев Ю. П., Коршак Ю. В. и др. // Высокомолек. соединения. 1989. Т. 31А. С. 27.
42. Korshak V. V., Kudryavtsev Yu. P., Korshak Yu. V. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 135.
43. Wirsén A., Flodin P. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 3039.
44. Ostensson B., Flodin P. // J. Macromol. Sci. Chem. 1978. V. A 12, P. 249.
45. Кудрявцев Ю. П., Варфоломеева О. Б., Литовченко Г. Д., Сладков А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 195.
46. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
47. Касаточкин В. И., Егорова О. И., Асеев Ю. Г. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 125.
48. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1421.
49. Heilmann R. B., Kleiman J., Salansky N. M. // Nature. 1983. V. 306. P. 164.
50. Heilmann R. B., Kleiman J., Salansky N. M. // Carbon. 1984. V. 22. P. 147.
51. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Хвостов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 393.
52. Korshak V. V., Kudryavtsev Yu. P., Khvostov V. V. et al. // Carbon 1987. V. 25. P. 735.
53. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Хвостов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 402.
54. Бердюгин В. В., Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е. и др. // Там же. 1989. Т. 305. С. 362.
55. Shindo Y., Hirai T. // Makromol. Chem. 1972. B. 155. S. 1.
56. Pendleton P., Vincent B., Hair M. L. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. P. 512.

57. Schwenk U. // *Angew. Makromol. Chem.* 1975. B. 47. S. 43.
58. Soga K., Nakamaru M., Kobayashi Y., Ikeda S. // *Synth. Met.* 1983. V. 6. P. 275.
59. Perichaud A., Savidan L. // *Compt. rend. C.* 1975. T. 281. P. 991.
60. Perichaud A., Dussoubs D., Savidan L. // *Ibid.* 1980. T. 290. P. 65.
61. Dussoubs D., Perichaud A., Savidan L. // *Eur. Polym. J.* 1981. V. 17. P. 1241.
62. Международная заявка 83/00152 // *C. A.* 1983. V. 98. 144060.
63. Dussoubs D., Savidan L. // *Compt. rend. Ser. 2.* 1985. T. 300. P. 497.
64. Martinez G., Mijangos C., Millan J. // *Polym. Bull.* 1983. V. 10. P. 206.
65. Берлин А. А., Асеева Р. М., Калыев Г. И., Франкевич Е. Л. // *Докл. АН СССР.* 1962. Т. 144. С. 1042.
66. Берлин А. А., Асеева Р. М., Асеев Ю. Г. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1965. Т. 7. С. 2057.
67. Пат. 255739 ГДР // *C. A.* 1989. V. 110. 96057.
68. Тепляков Н. М., Куликова А. Е., Зильберман Е. Н. // *Тр. по химии и химической технологии.* 1965. Вып. 3. С. 133.
69. Куликова А. Е., Зильберман Е. Н., Тепляков Н. М. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1967. Т. 9А. С. 1884.
70. Wolkofer Z., Holly T., Thurzo G. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 53. P. 157.
71. Mukherjee A. K., Gupta A. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1981. V. A 16. P. 783.
72. Mukherjee A. K., Gupta A. // *Ibid.* 1981. V. A 16. P. 1161.
73. Inomoto H. // *Adhesion and Adhesives.* 1982. V. 26. No. 4. P. 145.
74. Bowley H. J., Gerrard D. L. // *J. Vinyl Technol.* 1988. V. 10. P. 50.
75. Bohrer J. J. // *Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. 2.* 1958. V. 20. P. 367.
76. Harrison I. R., Baer E. // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. V. 31. P. 176.
77. Nakagawa Ts. // *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* 1968. V. 71. P. 1272.
78. Edelson D., Fuoss R. M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 3548.
79. Хёрхольд Х., Дрефаль Г., Хессе Е., Опферманн Я. // *Материалы международного симпозиума по полимерам 1967 г. М.: Мир, 1968. С. 173.*
80. Hörhold H.-H., Drefahl G., Klemm E., Opfermann J. // *Wiss. Z. F.-Schiller-Univ. Jena. Math. Naturwiss. R.* 1972. Jg. 24. S. 419.
81. Bro M. I. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1959. V. 1. P. 310.
82. Paciorek K. L., Mitchell L. C., Lenk C. T. // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 45. P. 405.
83. Luthereau H. // *Compt. rend. C.* 1966. T. 262. P. 400.
84. Bengough W. I., Varma I. K. // *Eur. Polym. J.* 1966. V. 2. P. 61.
85. Bengough W. I., Grant G. F. // *Ibid.* 1968. V. 4. P. 521.
86. Chien J. C. W. // *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science.* Orlando; Acad. Press, 1984. 634 p.
87. Терман Л. М., Ганина В. И., Чудакова В. А. // *Тр. по химии и химической технологии.* 1969. Вып. 1. С. 70.
88. Luthereau H., Petit J. // *Compt. rend. C.* 1969. T. 268. P. 584.
89. Физман В. Д., Вайман Э. Я., Пакишвер А. Б. // *Хим. волокна.* 1964. № 5. С. 19.
90. Вайман Э. Я., Пакишвер А. Б., Физман В. Д. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1972. Т. 14А. С. 90.
91. Физман В. Д., Вайман Э. Я., Пакишвер А. Б., Минскер К. С. // *Там же.* 1972. Т. 14А. С. 2376.
92. Вайман Э. Я., Физман В. Д., Пакишвер А. Б. // *Там же.* 1974. Т. 16Б. С. 108.
93. Philipp B., Tryonadt A. // *Faserforsch. und Textiltechn.* 1963. Jg. 14. S. 188.
94. Lang H. W. // *Chemiker-Ztg. Chem. Apparatur.* 1960. Jg. 84. S. 239.
95. Halmos M., Mohácsi T. // *Acta Univ. Szeged.: Acta Phys. Chem.* 1960. T. 6. P. 99.
96. Téze M., Schaal R. // *Bull. Soc. chim. France.* 1962. No. 7. P. 1372.
97. Parker A. J. // *Quart. Rev.* 1962. V. 16. No. 2. P. 163.
98. Iwami Y., Minoura Y. // *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* 1969. V. 72. P. 2472.
99. Roth J.-P., Rempp P., Parrod J. // *J. Polym. Sci.: Pt C, Polym. Symp.* 1964. No. 4. Pt 2. P. 1347.
100. Безпрозванных А. В., Тихомиров В. А., Кириленко Ю. К. и др. // *Журн. прикл. химии.* 1971. Т. 44. С. 1921.
101. Iwami Y., Minoura Y. // *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* 1969. V. 72. P. 2467.
102. Iwami Y., Minoura Y. // *Ibid.* 1969. V. 72. P. 2508.
103. Iwami Y., Ishikawa H., Minoura Y. // *Ibid.* 1969. V. 72. P. 2478.
104. Martinez G., Millan J., Garcia M. // *Rev. Plast. Mod.* 1982. V. 43. No. 308. P. 157.
105. Holysz R. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 4432.
106. Millan J., Carranza M. // *Rev. Plast. Mod.* 1975. V. 30. No. 231. P. 359.
107. Iwami Y., Minoura Y. // *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.* 1969. V. 72. P. 2475.
108. Parrod J., Monteiro H. // *Compt. rend.* 1960. T. 251. P. 2026.
109. Millan J. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1978. V. A 12. P. 315.
110. Martinez G., Millan J., Garcia M. // *Rev. Plast. Mod.* 1981. V. 42. No. 306. P. 669.
111. Laurent G., Roth J.-P., Rempp P., Parrod J. // *Bull. Soc. chim. France.* 1966. No. 9. P. 2923.

112. Астафьев И. В., Пискунов А. К. // Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 1745.
113. Tsuchida E., Shinohara I., Kambara Sh. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1963. V. 66. P. 1404.
114. Tsuchida E., Shih Ch.-N., Shinohara I., Kambara Sh. // J. Polym. Sci.: Pt A. 1964. V. 2. P. 3347.
115. Tsuchida E., Kaneko M., Shinohara I. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1968. V. 71. P. 1729.
116. Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Асеев Ю. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 389.
117. Yamguchi T., Amagasa M., Sasaki E. et al. // Vinyls and Polymers. 1978. V. 18. No. 5. P. 8.
118. Власов А. В., Кудрявцев Ю. П., Малахова Л. И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10Б. С. 97.
119. Soga K., Nakamaru M. et al. // Polym. Prepr. Japan. 1982. V. 31. P. 2061.
120. Danno T., Kondoh H., Furuhashi K.-I., Miyasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 29. P. 3171.
121. Danno T., Furuhashi K.-I., Miyasaka K. // Ibid. 1985. V. 30. P. 1219.
122. Akagi K., Nishiguchi M., Shirakawa H. et al. // Synth. Met. 1987. V. 17. P. 557.
123. Ball W. J., Landor S. R., Punja N. // J. Chem. Soc. C. 1967. No. 3. P. 194.
124. Kuhn R., Blum D. // Chem. Ber. 1959. Jg. 92. S. 1483.
125. Шорыгин И. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1697.
126. Kennedy J. P., Davidson D. L. // Appl. Polym. Symp. 1977. V. 30. P. 13.
127. Franta E., Zilliox J.-G. // Cationic Polym. Relat. Processes, Proc. VI Int. Symp. 1983. Publ. 1984. P. 363.
128. Мяков В. Н., Кузнецов В. А., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 655.
129. Roth J.-P., Rempp P., Parrod J. // Compt. rend. 1960. T. 251. P. 2356.
130. Chambers R. D., Salisbury M., Apsey G. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. No. 10. P. 679.
131. Osawa Z., Nakano H., Mitsui E., Nakano M. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 139.
132. Osawa Z., Nakano H. // Vinyls and Polymers. 1979. V. 19. No. 5. P. 8.
133. Пат. 50954 ГДР // С. А. 1967. V. 66, 86117.
134. Заявка 58-206064. Япония // С. А. 1984. V. 100. 76272.
135. Заявка 58-206065. Япония // С. А. 1984. V. 100. 76271.
136. Заявка 61-261747. Япония // С. А. 1987. V. 106, 186676.
137. Заявка 56-106212. Япония // С. А. 1982. V. 96, 7792.
138. Заявка 55-135808. Япония // С. А. 1981. V. 94, 85289.
139. Заявка 55-05796. Япония // С. А. 1980. V. 93. 73279.
140. Заявка 49-14858. Япония // С. А. 1975. V. 83, 116257.
141. Заявка 49-14857. Япония // С. А. 1975. V. 83, 116258.
142. Заявка 48-29620. Япония // С. А. 1974. V. 81, 26822.
143. Заявка 48-21759. Япония // С. А. 1973. V. 79, 43388.
144. Заявка 46-19319. Япония // С. А. 1972. V. 77, 127413.
145. Пат. 4643953 США // С. А. 1987. V. 106, 157713.
146. Пат. 4774294 США // С. А. 1989. V. 110, 58372.
147. Заявка 60-120729. Япония // С. А. 1985. V. 103, 161569.
148. Hashimoto T., Kinoshita M., Suzuki Ch., Takaku A. // Kobunshi Ronbunshu. 1984. V. 41. P. 69.
149. Пат. 4489913 США // С. А. 1985. V. 102, 186312.
150. Kise H., Ogata H., Nakata M. // Angew. Makromol. Chem. 1989. V. 168. P. 205.
151. He F.-F., Kise H. // Kobunshi Ronbunshu. 1984. V. 41. P. 485.
152. He F.-F., Kise H. // Ibid. 1984. V. 41. P. 547.
153. Kuczkowski A., Slupkowski T. // Phys. Stat. Solidi. A. 1985. V. 88. P. 291.
154. Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. // J. Electron. Mater. 1981. V. 10. P. 683.
155. Заявка 61-176606. Япония // С. А. 1987. V. 106, 77093.
156. Заявка 61-176607. Япония // С. А. 1987. V. 106, 77094.
157. Заявка 61-261747. Япония // С. А. 1987. V. 106, 186676.
158. Чувров А. Н., Лепаляин Г. В., Корнилов В. М. и др. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1986. Т. 90. С. 276.
159. Лепаляин Г. В., Салимгареева В. Н., Санникова Н. С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. С. 1291.

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