

α - и β -карбин

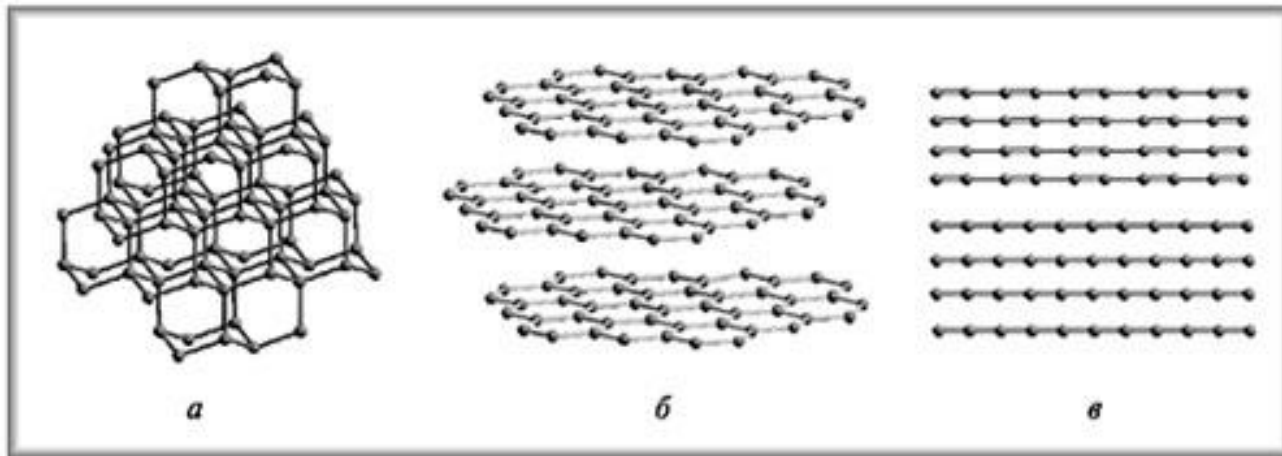
Предыстория

До начала 60-х гг. XX в. общепринятым было считать, что существует лишь две формы кристаллического углерода – алмаз и графит, широко распространенные в природе и известные человечеству с древнейших времен. Многие исследователи выражали недоумение и считали несколько нелогичным, что существование элемента с самой богатой химией ограничивается лишь двумя аллотропными модификациями.



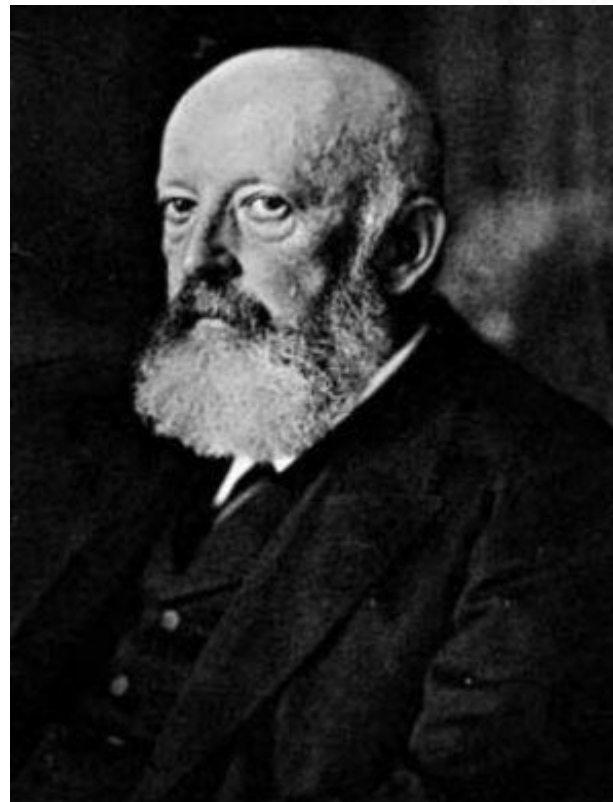
Предыстория

Алмаз – трехмерная (пространственная) форма углерода – образован атомами углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 1, *а*). В графите – двумерной (плоскостной) форме – все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 1, *б*). Естественно было предположить, что должна существовать еще одна аллотропная форма углерода – цепочечная (линейная) – с sp -гибридизованным атомом углерода (рис. 1, *в*). Эта проблема долгое время привлекала внимание ученых – как теоретиков, так и практиков.



Опыт Байера

В 1885 г. немецкий химик А.Байер пытался синтезировать цепочечный углерод из производных ацетилена ступенчатым методом. Однако попытка Байера получить полиин оказалась неудачной, он получил углеводород, состоящий из четырех молекул ацетилена, соединенных в цепочку, и оказавшийся чрезвычайно неустойчивым. Работы в этом направлении надолго прекратились.



Открытие карбина

В 1959–1960 гг. в лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС, возглавляемой академиком Коршаком, проводились систематические исследования реакции окислительного сочетания диацетиленовых соединений. Было установлено, что в присутствии солей двухвалентной меди эта реакция может быть проведена с любыми диацетиленовыми соединениями с образованием полимеров, элементарное звено которых сохраняет углеродный скелет исходного диацетилена. При этом сначала образуются полимерные полиацетилениды Cu(I) . Этот вариант реакции окислительного сочетания был назван окислительной дегидрополиконденсацией.



В.В.
Коршак

Открытие карбина

Ученые предположили, что в качестве мономера для такой поликонденсации можно взять и ацетилен. Действительно, при пропускании ацетилена в водно-аммиачный раствор соли Cu(II) быстро выпадал черный осадок. Именно этот путь привел А.М. Сладкова, В.В.Коршака, В.И.Касаточкина и Ю.П.Кудрявцева (фото) к открытию линейной формы углерода, которую они, по предложению Сладкова, назвали «карбин»* (от лат. *carboneum* (углерод) с окончанием «ин», принятым в органической химии для обозначения ацетиленовой связи).

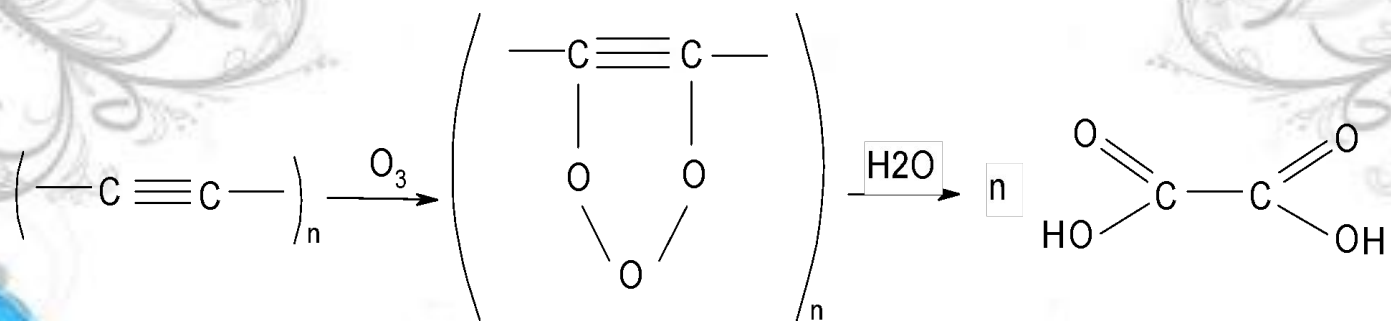


**Слева направо:
В.В.Коршак,
А.М.Сладков,
Ю.П.Кудрявцев,
В.И.Касаточкин**

Строение карбина

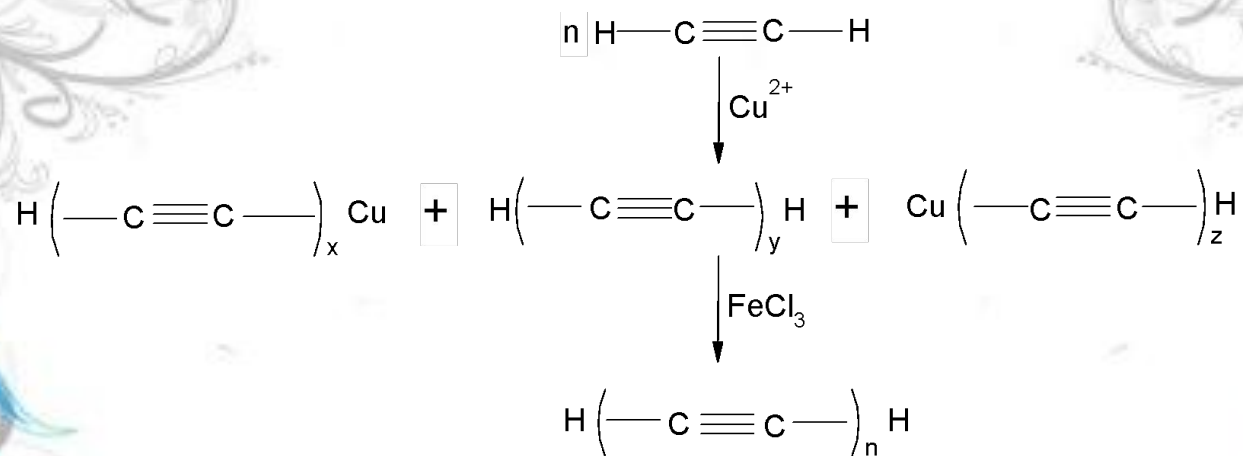
По словам первооткрывателей карбина, самым сложным было определить, какими же связями соединены в цепочку углеродные атомы $(-C \equiv C - C \equiv C -)_n$, $(=C=C=C=C=)_n$, или двойные и тройные связи одновременно.

Через несколько лет удалось доказать, что в карбине двойных связей нет. Подтверждением полиинового строения цепочек послужило образование щавелевой кислоты при озонировании карбина:



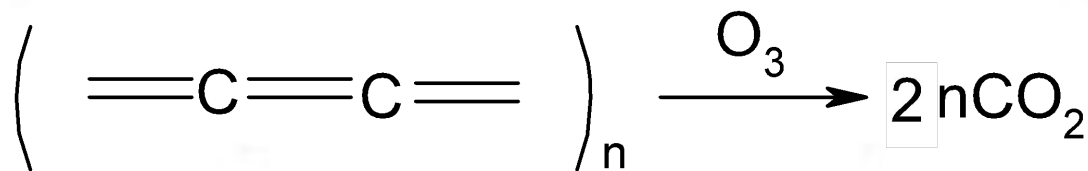
Окислительная дегидрополиконденсация ацетилен

Первым методом получения карбина является окислительная дегидрополиконденсация ацетилена. Ацетилен пропускали через водно-аммиачный раствор соли Cu(II) , наблюдалось быстрое образование черного порошкообразного осадка, полиацетиленидов меди. В сухом состоянии этот порошок взрывался при нагревании, а во влажном – при детонации. Схематично процесс окислительной дегидрополиконденсации ацетилена можно записать в следующем виде при $x + y + z = n$:



Поликумулен

В 1968 г. В.П.Непочатых (аспирантка Сладкова) встречным синтезом (восстановлением полимерного гликоля) получила новый линейный полимер углерода с кумуленовыми связями, его назвали *поликумулен*. Доказательством такого строения стал тот факт, что при озонировании поликумулена получается только диоксид углерода:



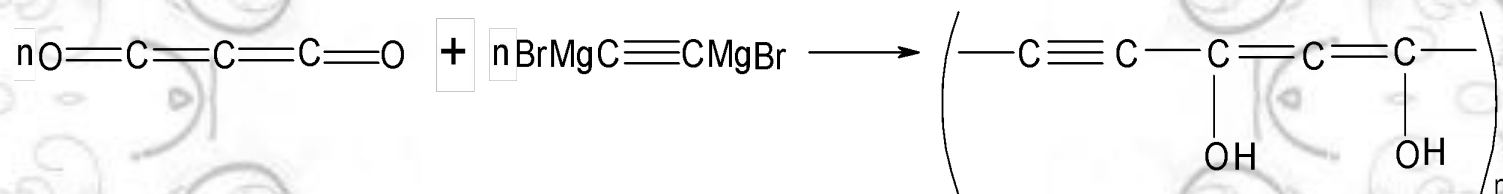
Поликумулен

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

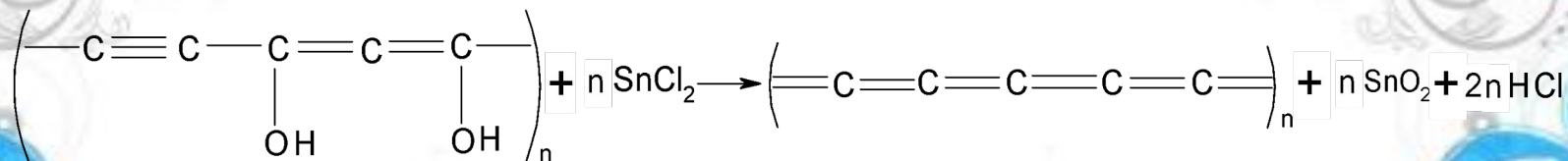


Поликонденсация недооксида углерода с димагнийбромидом

Кумуленовая модификация карбина (β-карбин) была получена по специально разработанному Сладковым двухстадийному методу. На первой стадии проводили поликонденсацию недооксида углерода (C₃O₂) с димагнийдибромацетиленом по типу реакции Гриньяра с образованием полимерного гликоля:

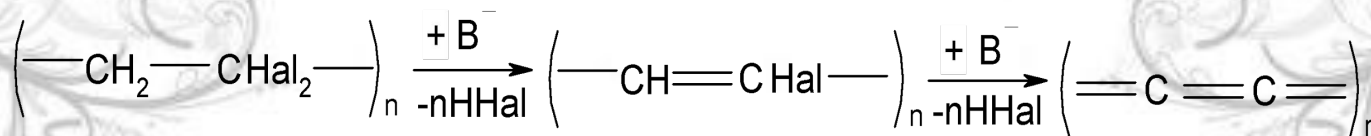


На второй стадии этот полимерный гликоль восстанавливали действием хлорида двухвалентного олова в кислой среде:



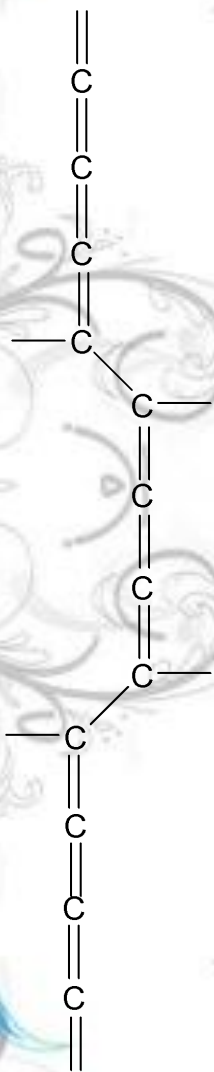
Дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров

Углеродная цепочка формируется заранее при полимеризации соответствующих мономеров, и при синтезе карбина задача заключается в том, чтобы при полном отщеплении галогеноводорода сохранить эту линейную углеродную цепочку. Исчерпывающее дегидрогалогенирование возможно, если у соседних атомов углерода находятся равные количества атомов галогена и водорода. Поэтому удобными ГСП для получения карбина явились различные поливинилиденгалогениды (бромиды, хлориды и фториды), поли(1,2-дибромэтилен), поли(1,1,2- и 1,2,3-трихлорбутадиены), например:



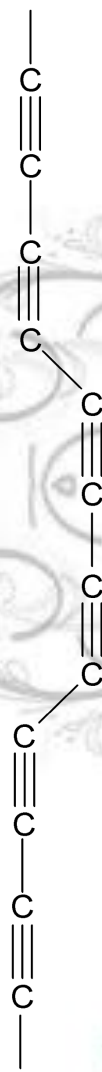
Реакцию дегидрогалогенирования обычно ведут в присутствии растворов щелочей (B^-) в этаноле с добавлением полярных растворителей. При использовании тетрагидрофурана синтез идет при комнатной температуре, что позволяет избежать протекания побочных реакций.

Структура карбина



К настоящему времени установлено, что структуру карбина образуют атомы углерода, собранные в цепочки двойными связями (β -карбин) или чередующимися одинарными и тройными связями (α -карбин).

Полимерные цепочки имеют химически активные концы и изгибы с цепочечными вакансиями, в местах которых цепочки соединяются между собой за счет перекрывания p-орбиталей атомов углерода



Свойства карбина:

- ❖ полупроводник *n*-типа;
- ❖ под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается;
- ❖ карбин не утрачивает фотопроводимости даже при температуре до 500 °С;
- ❖ по величине теплоемкости аллотропные формы углерода располагаются в ряд:
алмаз < графит < карбин, что согласуется с жесткостью колеблющегося каркаса этих систем;
- ❖ средняя теплота сгорания карбина значительно меньше по сравнению с графитом и алмазом.

Карбин в природе

Новая аллотропная форма углерода была обнаружена и в природе. В 1942 г. при анализе пород из Аризонского кратера был обнаружен кристаллический белый порошок, который состоял только из углерода.



Аризонский кратер

Карбин в природе

В 1967 г. советский геохимик Г.П.Вдовыкин сообщил об обнаружении аналогичной кристаллической формы в метеорите Новый Урей.



Метеорит Новый Урей

Применение карбина

Карбин уже нашел применение в электронике, космонавтике, авиации и медицине. Перспективно его применение в оптике, микроволновой и электрической технологиях, в конструкциях источников тока и пр. Во всех этих областях ключевое значение имеет высокая стабильность материала.

С учетом высокой биологической совместимости и нетоксичности карбина особенно важное значение приобретает его применение в медицинских технологиях.



Карбин в медицине

Сладков с группой сотрудников разработал технологию волокна «Витлан» с карбиновым покрытием, из которого были созданы протезы кровеносных сосудов, прочных, эластичных, нетоксичных, с высокими тромборезистивными свойствами.

Карбиноподобный углерод нашел применение при изготовлении неотторгающихся прочных шовных нитей, для покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов, а совсем недавно его начали применять и в офтальмологии. Перспективно его применение в урологии и стоматологии.

