

多氯代甲烷在液相电弧中的聚合反应*

黄荣彬 黄伟杰 王育煌 刘海锋 唐紫超 郑兰荪

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 将氯仿或四氯化碳在液相中以高压电弧放电, 得到多种聚合产物. 通过对反应产物的分离与分析, 发现它们主要是全氯代有机化合物(包括烷烃、烯烃与芳烃)及球烯. 由此可以肯定所有反应物在电弧的作用下首先生成二氯卡宾, 然后进一步聚合成各种产物. 值得注意的是, 反应生成的全氯代萘烯、苯并萘烯、碗烯、“半球烯”等均为 C_{60} 的全氯代碎片, 是生成 C_{60} 的中间产物. 其中萘烯或苯并萘烯的生成在体系中引入了五元环, 是生成 C_{60} 的一个关键步骤. 据此提出了反应的详细历程, 由此可能揭示出 C_{60} 等球烯的生成过程与机理.

关键词 氯仿 四氯化碳 二氯卡宾 液相电弧

传统的化学合成反应大都在溶液中进行. 然而 Kratschmer 等采用石墨电极在惰性气氛中放电这样纯粹的物理方法, 却成功地合成出了 C_{60} 等富勒烯分子^[1]. 因此我们设想, 如能将电弧放电这样的物理方法与溶液的化学环境结合起来, 有可能在合成化学, 尤其是如原子团簇这样具有特殊结构与性质的物种的合成方面开辟一条新路. 本文介绍的是我们最近开展的多氯代甲烷—氯仿与四氯化碳的液相电弧反应. 反应结果显示液相电弧反应具有很强的聚合效应, 可以合成出丰富的聚合产物, 通过对这些产物的结构以及分布的分析, 可以了解相应的反应过程以及 C_{60} 的生成过程与机理.

1 实验

图1显示了本实验所用的液相电弧反应装置. 实验在室温与惰性气氛的保护下进行. 实验所用的高频电源可以产生 10 kV 以上的高压, 频率在 20 kHz 左右. 反应体系为一三颈瓶, 铜电极通过两端的瓶颈伸入瓶中的溶液里, 通过调整电极两端的间距, 可以使电极之间稳定地产生电弧. 在中间的瓶颈上安置了冷凝管, 冷凝管的出口处连接了反应尾气的吸收系统, 经检测, 四氯化碳反应时释放出了大量氯气, 氯仿反应时释放的则是氯气和氯化氢. 电弧反应时间持续约 4 h.

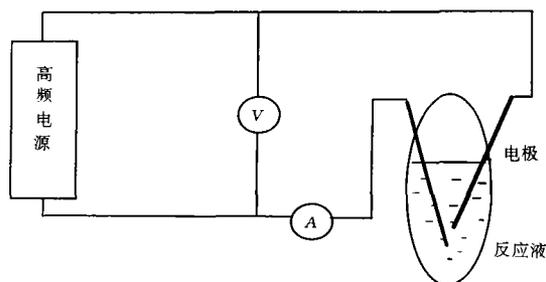


图1 反应装置示意图

1996-10-04 收稿, 1996-12-02 收修改稿

* 国家自然科学基金青年科学与国家教委“跨世纪人才计划”资助项目

将反应后的母液滤去不溶物, 得到深棕色溶液, 取出小部分溶液, 用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 在 270℃ 的色谱柱温下, 全面分析溶液中在该温度下可以气化的物种. 剩余的溶液浓缩后得到的固体在 160℃ 下升华, 可收集到大量白色的晶体. 升华后的剩余物再用苯溶解, 以氧化铝色谱柱分离. 分离出的产物以 MS, IR, UV-VIS, NMR, XRD 等谱学手段表征.

2 结果

图 2 显示了由 GC-MS 仪记录的反应产物的色谱图. 由于部分产物如六氯苯等已经分离和表征, 且发现它们都是全氯代芳香族化合物, 样品组成中的氯又具有特征的同位素分布, 因此从各色谱峰所对应的质谱分析结果, 可以确定它们的组成并推测其结构. 这些结构式在图 2 中分别标注在各色谱峰的上方. 图中各色谱峰的面积则大致反映了各种产物的相对丰度, 其中以四氯乙烯、六氯丁二烯及六氯苯的丰度最为突出. 图 2 记录的虽然是四氯化碳的放电产物, 但是氯仿的电弧反应产物也与此十分相似. 受气相色谱柱温的限制, 图 2 所记录的只能是沸点较低的反应产物.

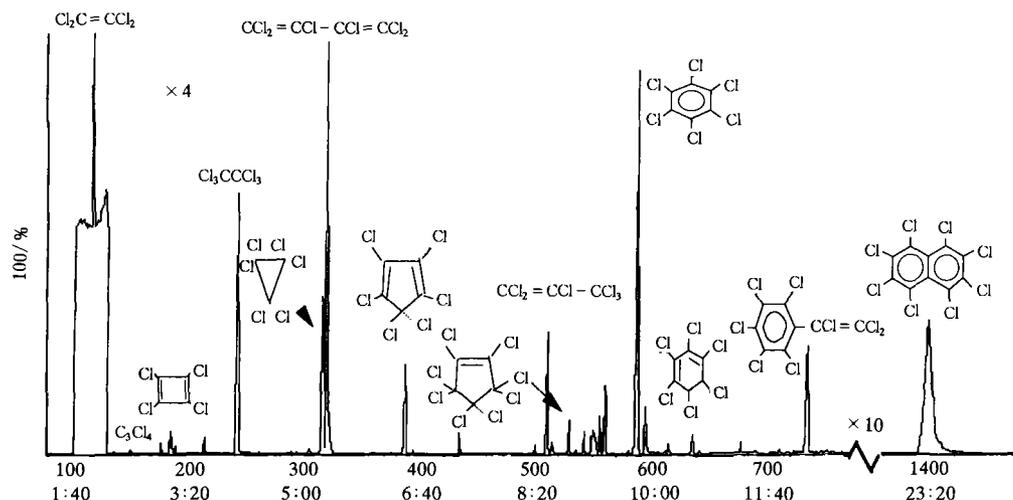


图 2 四氯化碳液相电弧反应后未分离的母液的气相色谱

实验中对所分离的一系列产物加以表征. 升华得到的白色晶体经 XRD, IR, MS 等分析, 确认为六氯苯^[2]. 图 3 显示了另两种分离产物(一种是桔红色针状晶体 I, 另一种是黄绿色羽状晶体 II)的质谱分析结果, 它们的分子离子峰均很突出, 说明它们的结构都很稳定. 由于所有分离产物的, H-NMR 均不出峰, 在分析图 3 中各同位素峰的分布后, 可以确定这两种产物的分子式分别是 $C_{12}Cl_8$ 与 $C_{16}Cl_{10}$. 在核对了这两种产物与具有上述两种分子式的已知化合物的谱学数据^[3,4]后, 可以确定它们分别是全氯代苯并萘烯与全氯代萘烯(表 1).

图 4 的质谱是另一反应产物(棕褐色粉末)的 EI-MS, 由此可确定它的分子式是 $C_{20}Cl_{10}$. ^{13}C -NMR 分析表明该化合物仅存在 3 种结构方式的碳原子, 其化学位移分别为 129.62, 128.37 及 128.16, 峰的积分面积为 2:1:1; 所记录的 ^{35}Cl -NMR 谱中仅出现一位于 507.36

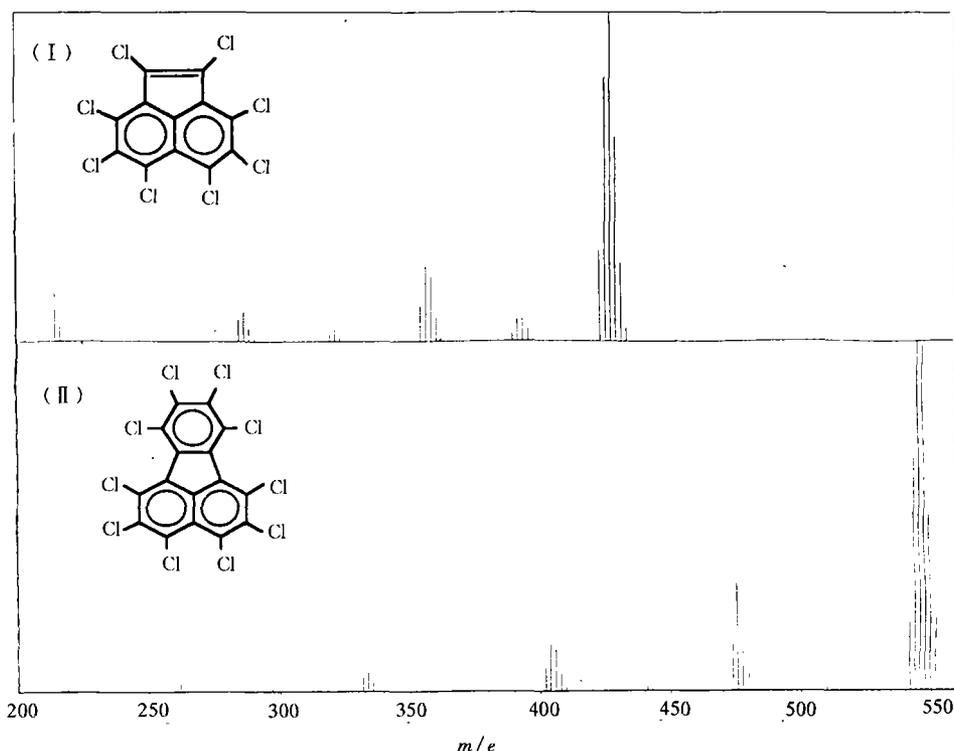


图 3 全氯代茚烯与全氯代苯并茚烯的电子轰击质谱

表 1 UV-VIS 和 IR 数据

	UV-VIS/nm	IR/cm ⁻¹
产物 I	$\lambda_{\max} = 365$	1 555(m), 1 495(m), 1 414(m), 1 365(s), 1 290(m), 1 230(m), 1 160(s), 1 120(s), 700(m)
全氯代茚烯 标样	$\lambda_{\max} = 371$	1 540(m), 1 490(m), 1 410(m), 1 360(m), 1 290(m), 1 227(m), 1 155(s), 1 120(s), 690(m)
产物 II		1 525(w), 1 370(s), 1 350(m), 1 330(m), 1 300(s), 1 265(m), 1 150(s), 1 030(m), 915(m), 895(m), 805(m), 690(m)
全氯代苯并 茚烯标样	$\lambda_{\max} = 216$	1 525(w), 1 366(s), 1 350(m), 1 332(m), 1 298(s), 1 265(m), 1 150(s), 1 030(m), 915(m), 890(m), 802(m), 690(m)

的谱峰,说明它的 10 个氯原子都是等价的. 这些分析结果说明该化合物是全氯代碗烯,它的结构式示于图 4 的左上角.

此外,我们通过在自制仪器^[5]上的激光解析质谱(LD-MS)实验还在分离后的残留物中检测出 C₃₀Cl₁₀以及较痕量的 C₄₀Cl₁₀,但是从测试结果看分离尚不完全. 从反应产物中甚至还能分离出较微量的 C₆₀,图 5 显示了实验记录的 LD-MS,但是由于含量太低,还无法以其他分析方法加以确认.

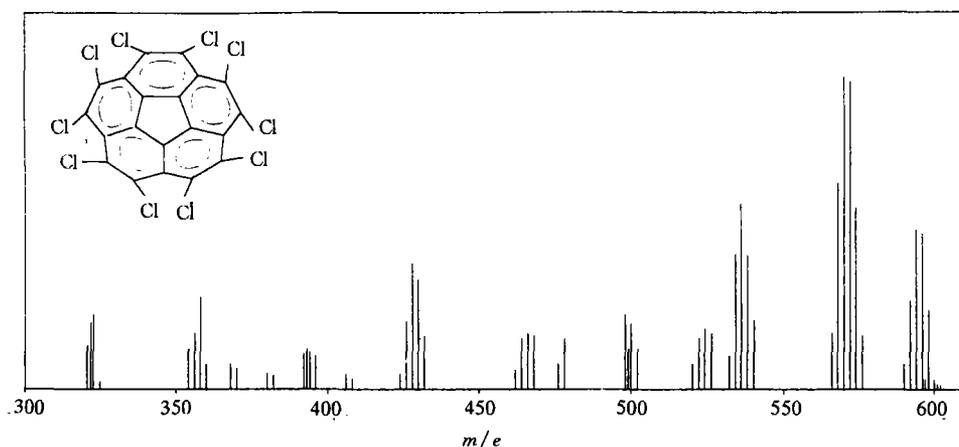
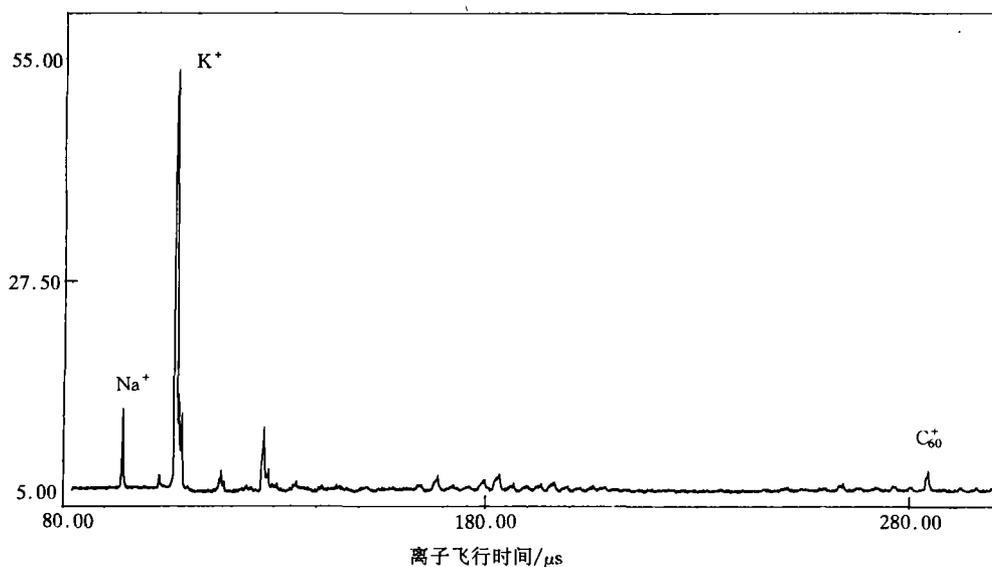


图4 全氯代碗烯的电子轰击质谱(高质量部分)

图5 在反应产物中检测到微量C₆₀的飞行时间质谱

3 讨论

3.1 低碳数全氯代产物的生成机理

从实验结果看,氯仿或四氯化碳的液相电弧反应均形成相同的产物,而且产物都是全氯代烃(包括烷烃、烯烃与芳烃),因此可以判断两者在反应中都先形成相同的中间体——二氯卡宾,并由此进一步生成各种聚合产物。以往的研究已发现,四氯化碳或氯仿在辉光放电等方法产生的高温环境中(约1300℃)经单分子 α -消去Cl₂或HCl生成二氯卡宾^[6]。在我们的实验条件下,高频交流电弧足以达到形成二氯卡宾(Cl₂C_·)的温度,因此二氯卡宾的大量生成是很自然的。事实上,在电弧反应过程中确实分别产生了大量的Cl₂与HCl气体。

二氯卡宾在适当的条件下可以二聚形成四氯乙烯,从图2的色谱图看,四氯乙烯在反应产

物中也确实具有很高的丰度. 根据图 2 所显示的反应产物及二氯卡宾等的化学特性, 可以推测生成这些产物的反应历程, 并由图 6(a) 加以描绘. 从图 6(a) 看, 在氯仿或四氯化碳的液相电弧过程中所经历的主要反应有:

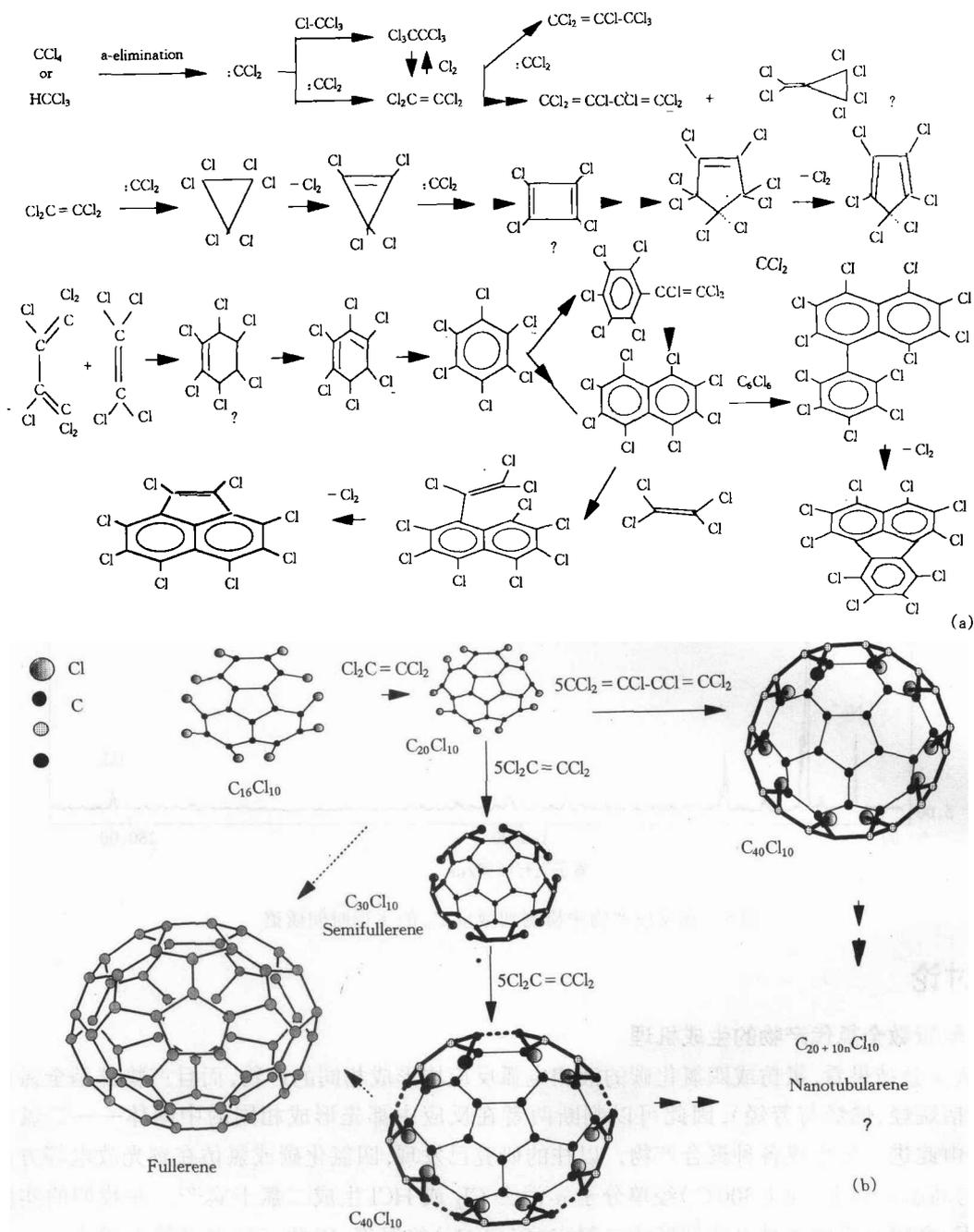


图 6 反应机理

(a) 低碳数全氯代产物的生成路线; (b) 全氯代范烯至球烯的可能形成过程

3.1.1 二氯卡宾的反应 (1) 二氯卡宾插入 C-Cl σ 键—链增长反应. 产物中的六氯乙烷及六氯环丙烷显然可以通过二氯卡宾插入 C-Cl 键反应产生. 由于二氯卡宾二聚形成的四氯乙烯在反应产物中占极大优势, 易于形成: C=CCl₂, 因而有较大的几率进一步与四氯乙烯发生插入反应形成六氯丁二烯等. (2) 二氯卡宾插入 C=C 键——扩环反应. 六氯环丙烷可以通过二氯卡宾插入乙烯的反应获得^[7], 而且二氯卡宾插入 C=C 键甚至比插入 C-Cl 键还容易, 这显著地反映在六氯环丙烷与六氯丙烯色谱峰的相对强度对比上. 全氯代环戊二烯也是通过逐步扩环而得的. 全氯代环烷烃易于发生邻卤消去得到共轭性高的环烯烃, 然后发生二氯卡宾插入反应得到更高级的环烷烃. 色谱图中可观察到较弱的四氯环丙烯、四氯环丁烯以及全氯代环戊烯的谱峰, 它们都是全氯代环戊二烯的中间反应产物.

3.1.2 生成芳烃的聚合反应 如果所有反应产物都产生于二氯卡宾的插入反应, 含碳原子数越多的反应产物的产生几率应当越小. 但是这一趋势并没有在图 2 的色谱图中完全体现出来. 由图可见六氯苯及八氯萘的谱峰十分突出. 这一方面与这些产物的特殊的稳定性有关, 另一方面则是由于它们的生成可以通过另一条更有利的途径, 即四氯乙烯与六氯丁二烯的 D-A 反应. 这可由全氯代环己烯及全氯代环己二烯的存在得到有力的证明. 全氯代萘则可能通过六氯苯与六氯丁二烯的反应产生.

3.2 全氯代萘烯至球烯的形成过程

通过四氯乙烯或六氯苯与八氯萘的偶联反应, 可以分别生成全氯代萘烯或全氯代苯并萘烯, 并因此在反应产物中引入五元环, 而五元环的出现是形成球烯的一个关键环节. 实际上, 从全氯代萘烯开始, 进一步的聚合产物都是 C₆₀ 的全氯代碎片, 这说明液相电弧反应具有形成 C₆₀ 的强烈趋势. 而由全氯代苯并萘烯继续与四氯乙烯发生 D-A 和偶联反应, 可以继续结合 C₂ 生成全氯代碗烯、全氯代“半球烯”、以至 C₆₀. 有趣的是, 从全氯代苯并萘烯至全氯代碗烯、半球烯以至 C₄₀Cl₁₀, 产物中的碳原子数从 16 增长至 20, 30 以至 40, 但是其中的氯原子数却都始终保持为 10 个, 显示出了 C₆₀ 5 次旋转对称的结构特性. 图 6(b) 图示了这一系列聚合反应的过程, 并预测反应还有可能形成开口碳纳米管等其他形式的球烯.

尽管有关的反应产物尚未完全分离与表征, 但是已有的结果已经显示如氯代甲烷这样简单的化合物在电弧作用下能够发生较为复杂的聚合反应, 可以从仅含一个碳原子的起始反应物聚合成由 20 以至更多碳原子组成的团簇. 更重要的是, 氯原子的参与, 使得生成 C₆₀ 的中间产物均能被一一稳定下来, 从而使反应结果有可能揭示出 C₆₀ 的生长过程.

4 小结

(1) 首次尝试了液相电弧这样一种新的合成方法, 并以实验结果证明该方法具有很强的聚合效应.

(2) 氯仿与四氯化碳的电弧反应都首先生成二氯卡宾, 然后通过插入、偶联等反应生成一系列全氯代有机化合物.

(3) 这些电弧反应有形成全氯代稠环芳烃以至球烯的显著趋势.

(4) 已分离的反应产物中的稠环芳烃均为 C₆₀ 的全氯代碎片, 为确定 C₆₀ 的生长机理提供了重要的线索.

参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 1990, 347: 354
- 2 黄荣彬, 王育煌, 黄伟杰, 等. 由四氯化碳至六氯苯的液相电弧合成. *化学通报*, 1996, (11): 131
- 3 Mack W. Darstellung von perchloracenaphthen und perchloracenaphthylen. *Tetrahedron Letter*, 1966, 25: 2 875
- 4 Ballester M, Castaner J, Riera J, et al. Synthesis, reactions and spectra of some tused polycyclic aromatic chlorocarbons and related compounds. *Anales De Quimica*, 1980, 76(2): 157~170.
- 5 郑兰荪, 黄荣彬, 李文莹. 激光等离子体源飞行时间质谱计. *化学物理学报*, 1992, 5: 369
- 6 Xu S L, Harmony M D. Halocarbene production in free-jet expansions from a hot nozzle. *Chem Phys Lett*, 1993, 205(6): 502
- 7 Tobey S W, West R. Tetrachlorocyclopropene and hexachlorocyclopropane. *Tetrahedron Lett*, 1963: 1 179