

УДК 542.952.65:541.144

ХИМИЯ

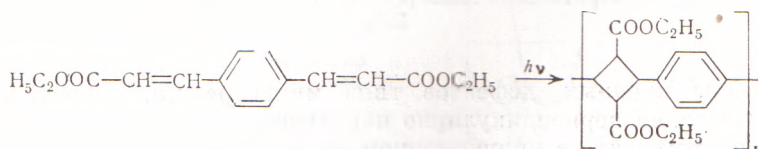
Г. Н. ГЕРАСИМОВ, О. Б. МИКОВА, Е. Б. КОТИН, Н. С. НЕХОРОШЕВ,
А. Д. АБКИН

РЕАКЦИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 1 II 1974)

Реакции фотохимического циклоприсоединения ненасыщенных или ароматических молекул с образованием производных циклобутана известны уже давно. Активными центрами в этих реакциях, как сейчас показано экспериментально (¹, ²), являются электронно-возбужденные синглетные или триплетные молекулы. Между такими молекулами и молекулами в основном состоянии возникают специфические силы обменного взаимодействия (³). Активный центр реакции в кристалле образуется в результате локализации электронного возбуждения на молекуле в узле решетки («локализованный» экситон); при этом резко меняется энергия взаимодействия этой молекулы с окружающими молекулами кристалла. Часть энергии электронного возбуждения превращается таким образом в энергию локальных колебаний молекул решетки относительно активного центра (⁴).

Мы исследовали реакцию фотоциклоприсоединения в кристаллическом диэтиловом эфире *n*-фенилендиакриловой кислоты (ДЭФАК) при температурах 170–4,2° К*. Ранее было показано (⁶), что кристаллический ДЭФАК при 300–230° К под действием у.-ф. излучения в результате последовательных реакций циклоприсоединения полимеризуется по схеме



Эта реакция протекает только под действием у.-ф. излучения и только в кристаллическом состоянии (⁵). Мы исследовали реакцию в тонких кристаллических пленках, выращенных из расплава ДЭФАК. Реакцию проводили под действием нефилтрованного излучения ртутной лампы ДРШ-500. Степень конверсии определяли спектроскопически по уменьшению полосы валентных колебаний С=С-связей при 1640 см⁻¹. Образование производных циклобутана сопровождается также увеличением поглощения в области 1730 см⁻¹, характерного для валентных колебаний С=О-связей в эфирах алифатических кислот (⁶); одновременно уменьшается пик при 1710 см⁻¹ колебаний групп С=О, сопряженных с С=С-связями. Для опытов использовали ДЭФАК, синтезированный по методике (⁶) и очищенный хроматографически. Синтез и очистка ДЭФАК были проведены Е. Л. Зайцевой, за что авторы выражают ей благодарность.

На рис. 1 приведены и.-к. спектры кристаллов ДЭФАК при 4,2° К до и после облучения в жидком гелии. Эти спектры свидетельствуют о том, что реакция фотохимического циклоприсоединения протекает с заметной скоростью даже при 4,2° К; такой процесс наблюдается впервые. Низко-

* Результаты предварительных исследований при температурах 110–80° К опубликованы в (⁵).

температурная реакция характеризуется длительным индукционным периодом, продолжительность которого ($\tau_{\text{инд}}$) сильно меняется от образца к образцу. Эти изменения $\tau_{\text{инд}}$, вероятнее всего, не связаны с влиянием каких-либо примесей, поскольку все опыты проводились с одной партией мономера. Необходимо учитывать, что так же, как и другие реакции в кристалле, реакция фотоциклоприсоединения протекает вблизи дефектов кристалла (⁷, ⁸), так что скорость реакции сильно зависит от числа и типа дефектов, возникающих при выращивании кристаллов из расплава. Обычно наблюдаемая невоспроизводимость результатов кинетических измерений, характерная для твердофазных реакций (⁹), объясняется, вероятнее всего, небольшими и трудно устранимыми колебаниями в режиме выращивания кристаллических образцов. Исследования под микроскопом показали, что под действием у.-ф. излучения в кристаллах ДЭФАК возникает

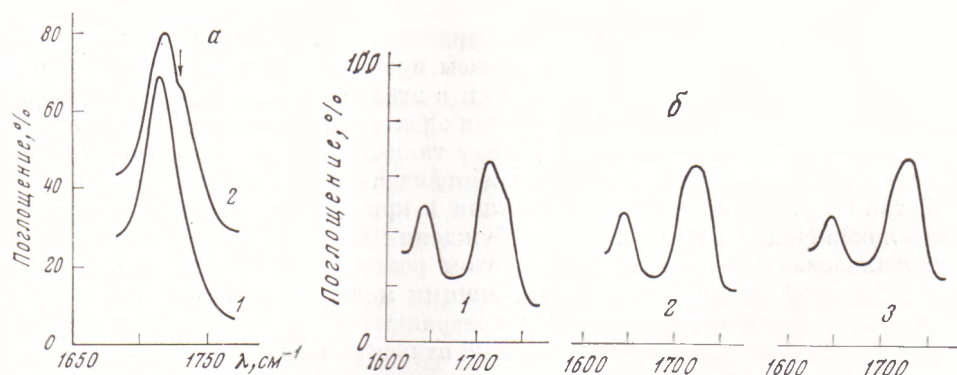


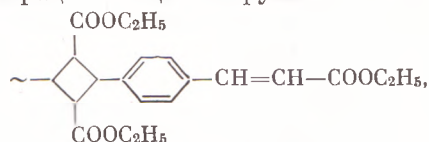
Рис. 1. Спектр кристаллов ДЭФАК до (1) и после (2) облучения кристаллов у.-ф. светом (а), облучение при 4,2° К в течение 105 мин. Стрелкой показано поглощение при 1730 см⁻¹. Спектры кристаллов ДЭФАК, облученных предварительно при комнатной температуре (1) и изменении этих спектров в результате действия у.-ф. излучения на кристаллы при 4,2° К (б). Время облучения при 4,2° К: 2 – 20 мин., 3 – 50 мин. Степень предварительной конверсии С=С-связей при комнатной температуре 20%

система протяженных дефектов типа микротрещин, ориентированных преимущественно перпендикулярно направлению роста кристаллов. Можно предположить, что в индукционном периоде происходит формирование таких дефектов, вблизи которых в дальнейшем развивается фотоциклополимеризация ДЭФАК.

Поэтому для устранения индукционного периода низкотемпературной реакции мы проводили предварительную фотодимеризацию ДЭФАК до небольшой глубины при комнатной температуре, а затем охлаждали образцы; степень предварительной конверсии С=С-связей составляла 10–15%. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что после такой «подготовки» образцов $\tau_{\text{инд}}$ действительно близка к нулю. Начальная скорость реакции при 4,2° К после предварительной димеризации резко возрастает по сравнению со скоростью реакции в исходных кристаллах (рис. 1), причем существенно, что в процессе реакции почти полностью исчезает полоса поглощения при 1710 см⁻¹, характерная для С=О-групп в молекулах мономера (рис. 1б).

После устранения индукционного периода температурная зависимость скорости воспроизводится во всех опытах достаточно хорошо; эта зависимость определялась путем изменения температуры в ходе облучения при постоянной (примерно) конверсии С=С-связей, составлявшей 30–40% (рис. 2). Результаты измерений представлены на рис. 3. Энергия активации суммарного процесса конверсии С=С-связей в области 170–100° К составляет 1600±300 кал/моль, а в области 90–4,2° К близка к нулю

(<20 кал/моль). Нам удалось спектроскопически определить изменение в ходе реакции концентрации концевых групп n



имеющих характерное поглощение при 1570 см^{-1} . Таким образом, было показано, что при конверсиях 30–60% суммарная реакция состоит в основном из двух элементарных процессов — димеризации мономера с образованием групп n и присоединения молекул мономера к этим группам.

Рис. 2. Кинетические кривые фотоциклополимеризации ДЭФАК до (1) и после (2) предварительного облучения кристаллов при комнатной температуре. Степень предварительной конверсии С=С-связей при комнатной температуре 15%. Цифры на кривых — температура фотоциклополимеризации

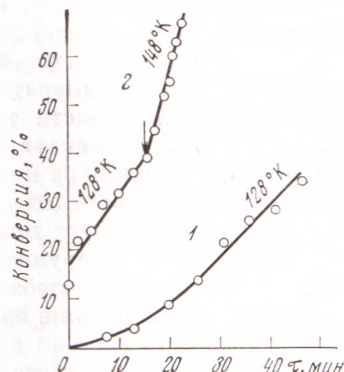


Рис. 3. Зависимость скорости (w) фотоциклополимеризации ДЭФАК от температуры

Рис. 4. Условная схема процесса фотоциклоприсоединения в кристалле при низких температурах. E — потенциальная энергия системы; E_0 и E_0^* — уровни энергий систем разъединенных молекул мономера в основном электронном состоянии (E_0) и системы, где одна молекула возбуждена (E_0^*)

Рис. 2

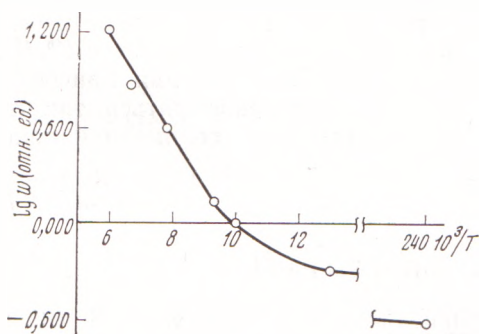


Рис. 3

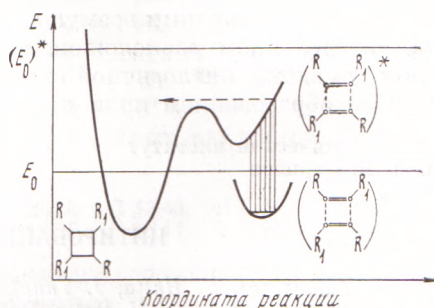


Рис. 4

Средняя степень полимеризации при конверсиях до 50% составляет 3–5, т. е. молекулярный вес продуктов реакции ~ 1000 . При более глубоких конверсиях в результате исследованной нами низкотемпературной реакции образуются полимерные соединения со средним молекулярным весом ~ 3000 . Для фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана в изолированной паре молекул характерно в большинстве случаев отсутствие потенциального барьера (³); барьер реакции в кристалле, очевидно, обусловлен силами кристаллической решетки и расположен в области отрицательных значений потенциальной энергии («связывающие» уровни системы ниже нулевого уровня, соответствующие разъединенным молекулам). Такой барьер может быть преодолен за счет энергии локальных колебаний вблизи электронно-возбужденной молекулы, о которых говорилось выше. Эти колебания возникают в соответствии с принципом Франка — Кондона (⁴). Условная схема процесса представлена на рис. 4. Вообще, конфигурация исходной системы, из которой в момент возбуж-

дения происходит вызывающий реакцию вертикальный переход, может соответствовать некоторой деформации системы, которая при очень низких температурах достигается в результате наложения нулевых колебаний для различных степеней свободы. Заметим при этом, что одних нулевых колебаний с амплитудой $\sim 0,1$ Å недостаточно для перемещения молекулы в решетке, необходимого для реакции присоединения; это перемещение составляет величину $\sim 1-1,5$ Å. Вероятность перехода с последующей реакцией пропорциональна вероятности образования деформированной области в кристалле и вблизи абсолютного нуля не зависит от температуры. Увеличение скорости реакции с повышением температуры начинается в той температурной области, где становится возможным заселение более высоких колебательных уровней.

Аналогичным образом, по-видимому, можно рассмотреть процесс низкотемпературной твердофазной полимеризации под действием ионизирующих излучений⁽¹⁰⁾. Этот процесс, как показано в работах⁽¹¹⁻¹⁴⁾, также протекает вблизи температуры жидкого гелия, причем энергия активации процесса в этой области температур резко уменьшается почти до нуля^(12, 14). Реакция протекает по ионному механизму; барьер для присоединения молекулы мономера к иону в кристалле, вероятнее всего, также лежит в области «связывающих» уровней системы, поскольку в газовой фазе эта реакция не требует никакой затраты энергии⁽¹⁵⁾. Образование иона под действием ионизирующего излучения есть вертикальный переход, вызывающий сильные колебания решетки относительно иона^(10, 16), эти колебания, возникающие за счет энергии излучения, служат толчком для полимеризации. Отличие ионной полимеризации от реакции фотоциклоприсоединения заключается в том, что растущий ион восстанавливается после каждого акта присоединения и переходит на другую частицу кристалла, которая становится звеном полимерной цепи. Однако такой процесс есть также переход близкий к переходу Франка — Кондона и связан с соответствующими возмущениями в кристаллической решетке^(10, 16). При определенном расположении молекул кристалла реакция присоединения по схеме, аналогичной схеме на рис. 4, может повторяться, так что вслед за образованием иона происходит быстрый рост полимерной цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
31 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Yamamuro, N. Hatta, J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 46, 29 (1973).
- ² T. Yamamuro, J. Tanaka, N. Hatta, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, 667 (1971). ³ L. Salem, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 543, 553 (1968). ⁴ Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, М., 1956. ⁵ О. Б. Микова, Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., т. Б15, 646 (1973). ⁶ F. Suzuki, Y. Suzuki et al., J. Polymer Sci., v. A1, 7, 2319 (1969). ⁷ J. M. Thomas, J. O. Williams, Chem. Commun., 1967, 432. ⁸ M. D. Cohen, Z. Ludmer et al., Proc. Roy. Soc. A, v. 324, 459 (1971). ⁹ H. Rao, D. S. Ballantine, J. Polymer Sci. A, 3, 2579 (1965). ¹⁰ А. Д. Абкин, Г. Н. Герасимов, Высокомолек. соед., А13, 240 (1973). ¹¹ Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Хим. высоких энергий, т. 3, 447, 449 (1969). ¹² М. А. Брук, В. И. Муромцев и др., Высокомолек. соед., т. Б10, 480 (1968). ¹³ М. А. Брук, К. К. Чуйко и др., Высокомолек. соед., т. А14, 794 (1972). ¹⁴ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., ДАН, т. 206, 147 (1972). ¹⁵ М. В. Базилевский, В. А. Тихомиров, Теоретич. и эксп. хим., т. 8, 728 (1972). ¹⁶ А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Г. Н. Герасимов, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 97.