

УДК 542.952.65:541.144

ХИМИЯ

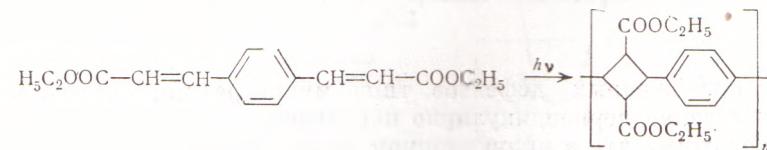
Г. Н. ГЕРАСИМОВ, О. Б. МИКОВА, Е. Б. КОТИН, Н. С. НЕХОРОШЕВ,  
А. Д. АБКИН

**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» экзитон); 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 (6). Мы исследовали реакцию в тонких кристаллических пленках, выращенных из расплава ДЭФАК. Реакцию проводили под действием нефильтрованного излучения ртутной лампы ДРШ-500. Степень конверсии определяли спектроскопически по уменьшению полосы валентных колебаний C=C-связей при 1640 см<sup>-1</sup>. Образование производных циклобутана сопровождается также увеличением поглощения в области 1730 см<sup>-1</sup>, характерного для валентных колебаний C=O-связей в эфирах алифатических кислот (6); одновременно уменьшается пик при 1710 см<sup>-1</sup> колебаний группы C=O, сопряженных с C=C-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 фотоциклогенерации протекает вблизи дефектов кристалла (<sup>7, 8</sup>), 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 (<sup>9</sup>), 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

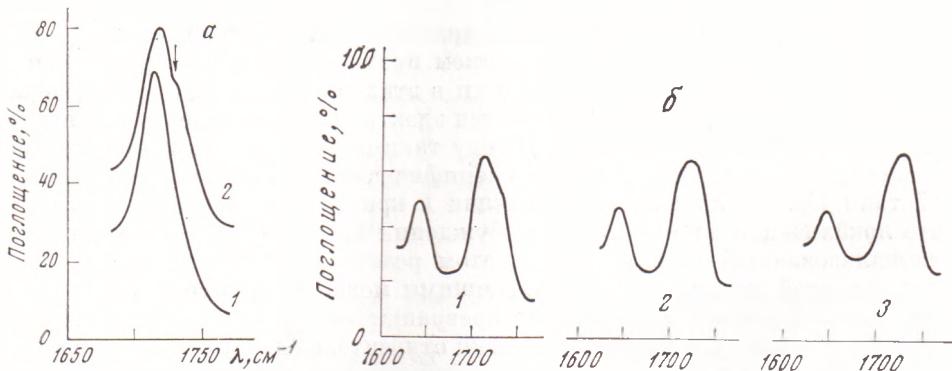


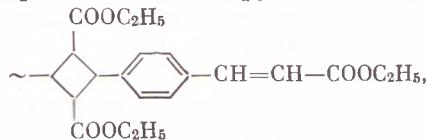
Рис. 1. Спектр кристаллов ДЭФАК до (1) и после (2) облучения кристаллов у.-ф. светом (а), облучение при 4,2°К в течение 105 мин. Стрелкой показано поглощение при 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры кристаллов ДЭФАК, облученных предварительно при комнатной температуре (1) и изменение этих спектров в результате 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 фотоциклогенерация 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $1600 \pm 300$  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  $1570\text{ cm}^{-1}$ . 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 фотоциклизации ДЭФАК до (1) и после (2) предварительного облучения кристаллов при комнатной температуре. Степень предварительной конверсии  $C=C$ -связей при комнатной температуре 15%. Цифры на кривых — температура фотоциклизации

Рис. 3. Зависимость скорости ( $w$ ) фотоциклоополимеризации ДЭФАК от температуры

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

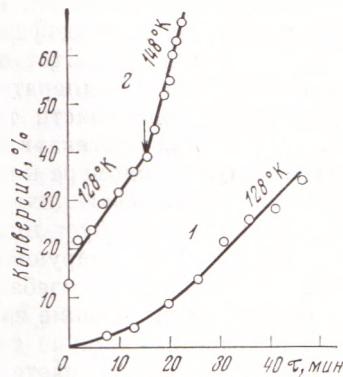


Рис. 2

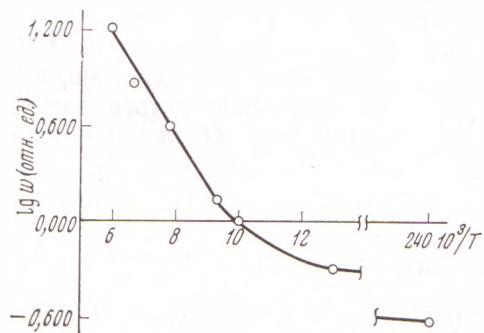


Рис. 3

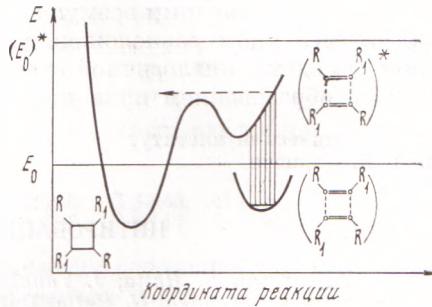


Рис. 4

Средняя степень полимеризации при конверсиях до 50% составляет 3–5, т. е. молекулярный вес продуктов реакции  $\sim 1000$ . При более глубоких конверсиях в результате исследованной нами низкотемпературной реакции образуются полимерные соединения со средним молекулярным весом  $\sim 3000$ . Для фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана в изолированной паре молекул характерно в большинстве случаев отсутствие потенциального барьера <sup>(3)</sup>; 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 <sup>(4)</sup>. 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 пульсовых 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 (<sup>10</sup>). Этот процесс, как показано в работах (<sup>11-14</sup>), также протекает вблизи температуры жидкого гелия, причем энергия активации процесса в этой области температур резко уменьшается почти до нуля (<sup>12, 14</sup>). 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 (<sup>15</sup>). Образование иона под действием ионизирующего излучения есть вертикальный переход, вызывающий сильные колебания решетки относительно иона (<sup>10, 16</sup>), эти колебания, возникающие за счет энергии излучения, служат толчком для полимеризации. Отличие ионной полимеризации от реакции фотоцикло-присоединения 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 (<sup>10, 16</sup>). 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

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