

**СТРОЕНИЕ И ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ГЕКСАЭТИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНА**

**Южакова О. А., Исаков И. В., Ридер Е. Э.,  
Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.**

Реакции фотохимического циклоприсоединения широко используют в органическом синтезе. В последнее время было показано, что эти реакции могут служить методом получения полимерных цепей, содержащих циклические группировки [1]. Однако известные процессы фотоциклогенерации приводят к образованию макромолекул с напряженными циклобутановыми звеньями; такие макромолекулы неустойчивы и легко деполимери-

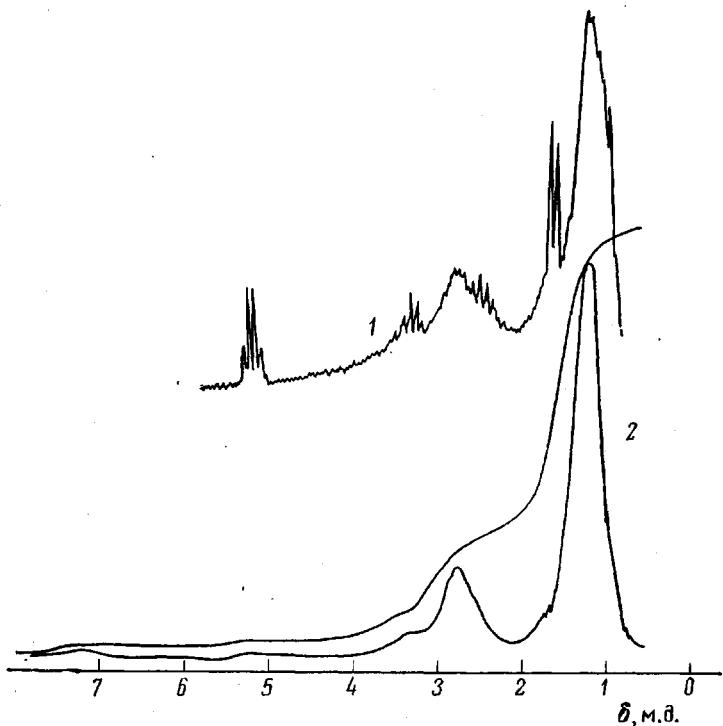


Рис. 1. Спектры ПМР продукта начальной стадии твердофазной полимеризации I в присутствии бензофенона (1) и олигомера, осажденного из раствора (2). Спектры сняты в растворе  $\text{CCl}_4$

зуются при нагревании. В связи с этим большое значение приобретает поиск процессов фотоциклогенерации диенов, которые могут привести к образованию более устойчивых циклов.

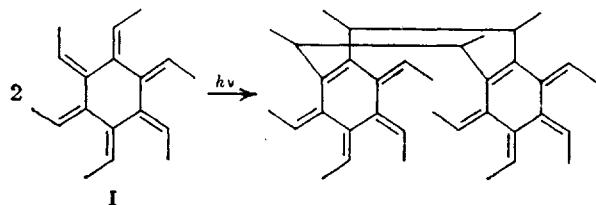
В настоящей работе мы исследовали фотолиз гексаэтилиденциклогексана (I) в растворе в углеводороде и в кристаллическом состоянии. В присутствии бензофенона образцы облучали светом с  $\lambda > 330 \text{ нм}$ , в отсутствие сенсибилизатора нефильтрованным светом ртутной лампы. В результате фотолиза (независимо от условий его проведения) образуются олигомеры, имеющие идентичные ЯМР- и ИК-спектры. Молекулярная масса олигомера, осажденного из углеводородного раствора спиртом, равна 1400 ( $n=6$ ).

I не полимеризуется при нагревании с радикальными инициаторами, а также под действием  $\gamma$ -облучения (доза 10 Мрад). Скорость полимеризации под действием света мало меняется в интервале температур 20—75°. Все это свидетельствует о том, что радикалы, возникающие в I, неактивны и неспособны присоединяться к имеющимся двойным связям, т. е. вести полимеризацию винильного типа. Отсюда следует, что образование олигомера при фотолизе может идти только в результате последовательных реакций циклоприсоединения.

Фотолиз I был изучен методом ЯМР. В ходе реакции в спектре ПМР (рис. 1, спектр 1) постепенно исчезают сигналы от протонов при двойных связях, а также от протонов метильных групп, связанных с олефиновыми звеньями (в исходном мономере от этих протонов имеются квартет  $\delta=5,25$  м.д. и дублет  $\delta=1,8$  м.д. соответственно). Вместо этих сигналов появляется широкая линия от метильных протонов олигомера, а также три группы сигналов (искаженных квинтетов) в области 3,3, 2,8, 2,4 м.д. Химический сдвиг первой из этих групп сигналов характерен для протонов четырехчленного цикла, конденсированного с бензольным кольцом [2]. Сигнал в области 2,8 м.д. относится к метиновым протонам мостиков  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , связывающих бензольные кольца. Сигнал от протонов таких же мостиков, но связывающих циклогексеновые или циклогексадиеновые кольца, лежит в области 2,4 м.д. [3]. Последний сигнал почти исчезает в спектре ПМР олигомера, осажденного из раствора (рис. 1, спектр 2). В таком олигомере практически нет и сигнала от протонов этилиденовых групп, а сдвиг сигнала от протонов  $\text{CH}_3$ -групп ( $\delta=1,25$  м.д.) свидетельствует о том, что  $\text{CH}_3$ -группы находятся в  $\beta$ -положении к бензольным кольцам. Таким образом, после того, как прореагируют все шесть этилиденовых групп молекулы I, шестичленные кольца переходят в бензольные.

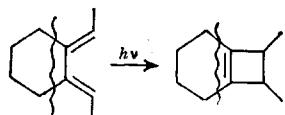
На основании спектральных данных можно дать перечень наиболее вероятных процессов, которые протекают при фотолизе.

Рост цепи происходит в результате реакций циклоприсоединения, в которой участвуют две пары этилиденовых групп



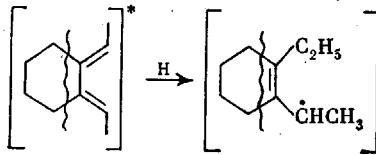
В результате реакций циклоприсоединения не образуются шестичленные и насыщенные четырехчленные спироциклы. Об этом свидетельствует отсутствие в спектрах ПМР олигомера сигналов в области 1,9—2,3 м.д. [4].

Под действием света может идти циклоприсоединение по типу 2+2 с образованием циклобутена, конденсированного с шестичленным кольцом

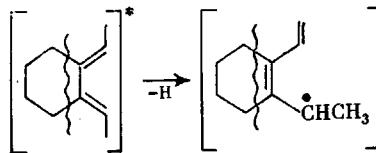


Кроме того, могут протекать реакции отрыва водорода от растворителя и присоединения его к этилиденовой группе. (В олигомере, полученном в D-циклогексане, содержится 3% дейтерия по отношению к общему числу атомов водорода.) При переходе этилиденовой группы в этильную в шестичленном кольце должна появиться новая двойная связь, а на углероде

одной из этилиденовых групп окажется неспаренный электрон



Наличие радикала аллильного типа обнаружено нами по спектрам ЭПР I при  $-175^\circ$  и облучении образца ртутной лампой. Подобный радикал может образоваться и в результате отрыва водорода от этилиденовой группы и перехода ее в группу  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (в спектре ПМР олигомера имеется слабый сигнал в области 7,3 м.д., характерный для стирола).



Если по соседству друг с другом окажутся две такие группы с неспаренными электронами, то при их взаимодействии между шестичленными кольцами олигомера может образоваться еще один мостик  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ . В кристалле, где происходит, по-видимому, отрыв водорода от  $\text{CH}_3$ -группы, такая реакция может привести к спивке молекул олигомера. Действительно, при фотолизе кристалла образуется небольшое количество нерастворимого полимера. В растворе же, где концентрация I невелика, скорее всего образуется дополнительный мостик между шестичленными циклами.

Итак, структуру олигомера I можно представить себе как цель примерно из шести бензольных колец, связанных друг с другом не менее чем двумя мостиками  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ . При этом бензольные кольца могут иметь такие заместители как  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  или конденсированный с кольцом циклобутен.

Для того чтобы выяснить, осуществляется ли связь между шестичленными кольцами олигомера по типу *o*-, *n*- или *m*-циклофанов, рентгенографически было определено строение молекулы I и расположение молекул в кристалле, а также использован УФ-спектр олигомера. В молекуле I шестичленное кольцо имеет форму кресла. Кристалл I триклинического типа, пространственная группа *P1*, число молекул в элементарной ячейке равно единице. Измеренные параметры ячейки совпадают с литературными данными [5]. Расположение молекул в кристалле в проекции на плоскость, образованную осями *a*, с показано на рис. 2. Здесь же приведены расстояния между этилиденовыми группами в решетке, которые меньше «критического» ( $4\text{ \AA}$ ) для реакции в кристалле [6]. Рассмотрение модели кристалла показывает, что при фотолизе наиболее вероятно взаимодействие двух пар *o*-этилиденовых групп, находящихся на расстоянии  $3,95\text{ \AA}$ , с образованием восьмичленного цикла. Другие варианты циклоприсоединения связаны либо с преодолением значительных пространственных затруднений, либо расстояние между взаимодействующими атомами значительно больше «критического». Такой вывод подтверждается и при рассмотрении УФ-спектра олигомера. В полученном нами спектре, так же как и в случае дibenзоциклооктадиена [7], имеются два максимума поглощения в области 262 и  $272\text{ nm}$  (рис. 3). В спектре отсутствует поглощение при  $320-360\text{ nm}$ , характерное для многослойных *n*-циклофанов [8], в которых имеется сильное трансаннулярное электронное взаимодействие бензольных

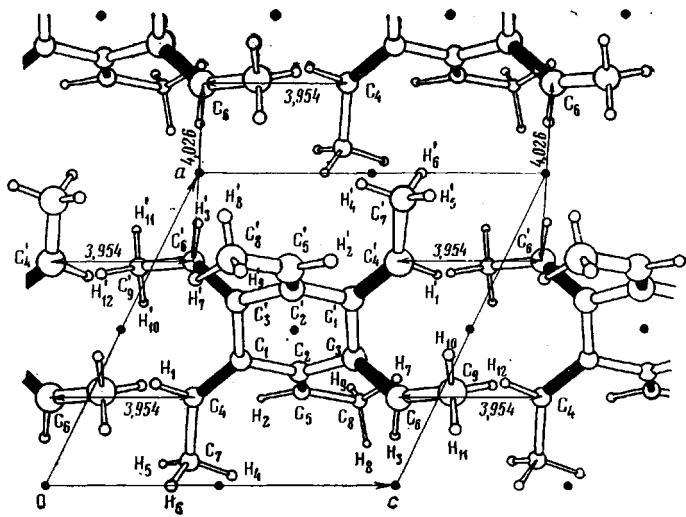
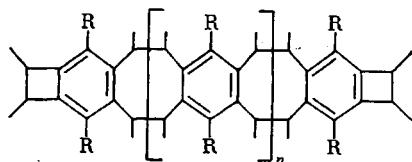


Рис. 2. Проекция атомов I на плоскость  $a$ ,  $c$ . Двойные связи показаны черными линиями. Изображения атомов пропорциональны их удаленностям от плоскости  $a$ ,  $c$ .

ядер. Такое взаимодействие выражено слабее в *m*-циклофанах, однако и здесь оно велико, о чем свидетельствует наличие достаточно интенсивного поглощения с максимумом 300 нм для трехслойного, 305 нм для четырехслойного [9] (и, вероятно, 315 нм для шестислойного) *m*-циклофанов. В спектре же полученного нами олигомера в области 300 нм наблюдается лишь слабое поглощение, вероятно, обусловленное трансаннулярным электронным взаимодействием или бензольных ядер, компланарность которых может быть частично нарушена, или бензольных ядер, связанных более чем двумя мостиками  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)$ .

На основании наших данных можно предложить вероятную формулу олигомера I



где  $\text{R}=-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  или  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$  (половина мостика между бензольными кольцами).

Таким образом, фотолиз I представляет собой новый путь полимеризации 1,3-диенов реакцией циклоприсоединения по типу 4+4. Возможность такого пути реакции была предсказана теоретически [10]. Было показано, что вероятность протекания реакции фотоциклоприсоединения по тому или иному пути зависит от конформации диеновых группировок и что при фотоциклоприсоединении *cis*-1,3-диенов должны возникать восьмичленные циклы. В молекуле гексаэтилиденциклогексана, где плоскости соседних связей  $\text{C}=\text{C}$  составляют угол  $47^\circ$ , конформация оказывается достаточно близкой к *cis*-форме, для того чтобы реакция шла с образованием восьмичленного цикла. Однако уже в случае 1,2-диметиленциклогексана (II), в котором два углеродных атома диеновой группировки также включены в шестичленный цикл, угол между метиленовыми группировками, по-видимому, больше, и реакция идет иначе. Как следует из спектров ПМР, при фотолизе II в присутствии бензофенона образуются преимущественно ди-

меры, содержащие четырехчленные спироциклы, от протонов которых имеется сигнал в области 2,2 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов от протонов при насыщенных и ненасыщенных углеродах показывает, что в реакции участвует в основном лишь одна двойная связь диена.

Таким образом, II, как и диметиленциклобутан [4], в реакциях фотоциклообразования ведет себя подобно *транс*-бутадиенам, которые, как известно [11], при фотолизе образуют продукты, содержащие циклобутановые и циклогексеновые кольца. Аналогично протекают и фотохимические реакции таких *цис*-диенов, как циклопент- и циклогексадиена. В этих случаях, в отличие от I, образование восьмичленных циклов затруднено стерически.

I и II получали по методикам [12] и [13] соответственно. Кристаллическая структура I определена с использованием автоматического дифрактометра и программ «Рентген-70» и «Кристалл» для структурных расчетов на ЭВМ. Спектры ПМР сняты на спектрофотометре JNM-PS-100 (100 МГц). Молекулярную массу определяли на парофазном осмометре «Hitachi». Изотопный состав олигомера определяли анализом воды (кальвельным методом) от сожжения вещества. Источником излучения служила лампа ДРШ-1000. Фотолиз образцов проводили в кварцевых кюветах, отпаянных в вакууме. При облучении в растворе в качестве растворителей использовали метилциклогексан и дейтерированный циклогексан, а твердый I облучали в виде пленки, напыленной на стенки кюветы. Реакция полимеризации сенсибилизируется бензофеноном. Конверсию мономера определяли по уменьшению интенсивности сигнала от протонов при двойных связях I в спектрах ПМР реакционной смеси. При фотолизе 10%-ного раствора I при комнатной температуре без сенсибилизатора исходный мономер исчезает через 4–5 час. облучения. II облучали в жидком состоянии в присутствии бензофенона, а продукты реакции после удаления исходного мономера в вакууме (температура <40°) исследовали методом ЯМР.

Авторы выражают благодарность Л. Н. Курковской, А. Г. Давтяну и В. М. Дубинкиной за помощь в работе.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
22 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. De Schryver, Pure Appl. Chem., 34, 213, 1973.
2. J. P. Anhalt, E. W. Friend, E. H. White, J. Organ. Chem., 37, 1015, 1972.
3. J. L. Marshall, T. K. Folsom, Tetrahedron Letters, 1971, 757.
4. W. Th. Bordew, L. Sharpe, J. L. Reich, J. Chem. Soc., D, 1970, 461.
5. E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrelli, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, 44, 1400, 1961.
6. М. А. Брук, Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 69.
7. J. Bornstein, J. E. Shields, J. H. Supple, J. Organ. Chem., 32, 1503, 1967.
8. T. Otsubo, Z. Tozuka, Sh. Mizogami, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Letters, 1972, 2927.
9. T. Umemoto, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Letters, 1973, 593.
10. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc., 90, 543, 1968.
11. H. Typpo, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967, стр. 251.
12. H. Hopff, A. K. Wick, Helv. chim. acta, 44, 380, 1961.
13. W. J. Bailey, H. K. Goldsm, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4780, 1953.

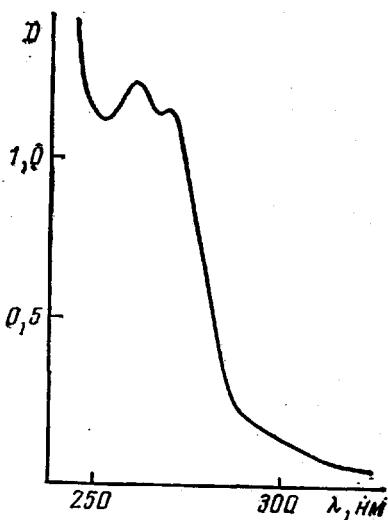


Рис. 3. УФ-спектр олигомера I, осажденного из раствора (снят в гексане)