

**ПРОЦЕССЫ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЯ
В ТВЕРДОМ ФОРМАЛЬДЕГИДЕ ПРИ КРИОГЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Долотов С. М., Южакова О. А., Герасимов Г. Н.,
Абкин А. Д.**

Нами были обнаружены и исследованы процессы присоединения и полимеризации в твердом формальдегиде под действием УФ-света в интервале температур 20—80 К.

Образцы, полученные конденсацией в вакууме паров формальдегида на охлажденную подложку BaF_2 , облучали лампой ДРШ-500 с фильтром УФС-2, пропускающим свет в области 250—400 нм. Конверсию мономера и накопление продуктов реакции определяли методом низкотемпературной ИК-спектроскопии.

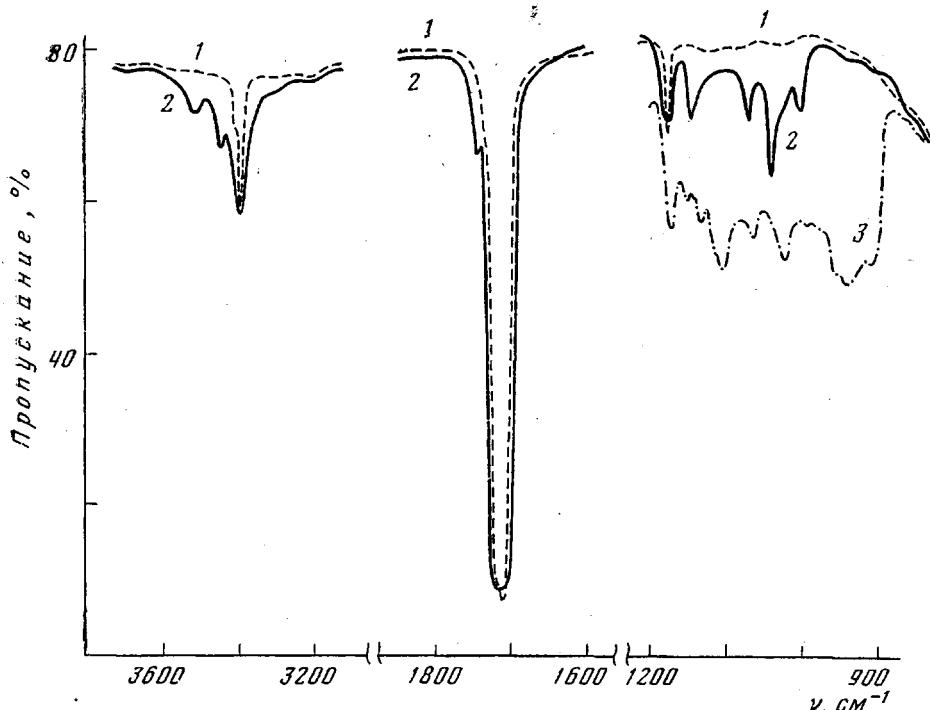


Рис. 1. ИК-спектры формальдегида до облучения, 20 К (1); формальдегида (2) и системы формальдегид — 2-нафтол (3) после облучения в течение 1 часа при 20 К. Узкая полоса поглощения при 3400 см^{-1} в исходном спектре соответствует обертону валентных колебаний C=O-группы формальдегида [1].

При прямом действии света в твердом формальдегиде при 20 К протекают реакции конденсации с переносом атома водорода. В ИК-спектрах облучаемых образцов наблюдается появление групп полос в области $3500\text{--}3300$ и $1150\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям OH- и C—O-групп соответственно. В области валентных колебаний C=O-групп в ходе облучения возникает новая полоса поглощения с максимумом при 1740 см^{-1} , смещенным относительно частоты C=O-группы формальдегида в сторону больших частот (рис. 1, кривая 1).

На основании этих данных можно предположить, что продуктом конденсации твердого формальдегида является смесь простейших альдоз, в ИК-спектрах которых присутствуют указанные полосы поглощения. Это предположение было подтверждено нами при изучении продуктов конденсации методом ПМР-спектроскопии. Продукты выделяли быстрым раство-

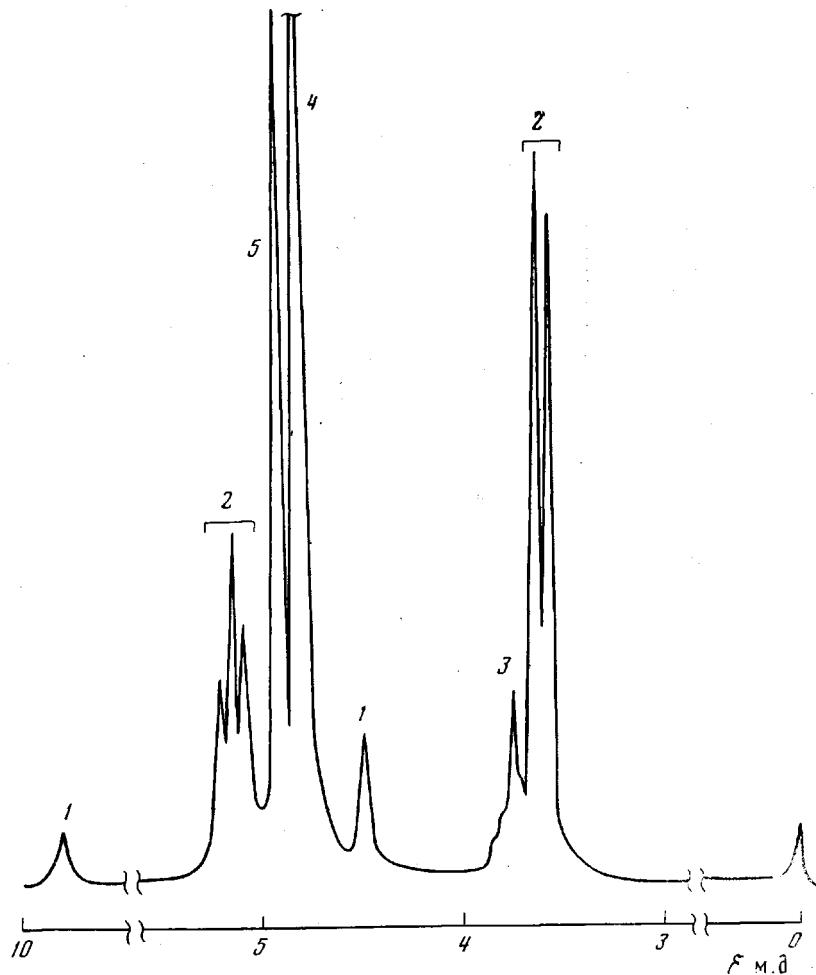


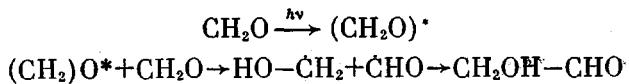
Рис. 2. ПМР-спектр раствора в D_2O продуктов конденсации твердого формальдегида:
 1 — гликолевый альдегид ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$), 2 — гидрат гликолевого и 3 — глицеринового альдегида,
 4 — сигналы протона в HDO , 5 — низкомолекулярная фракция полиоксиметилена, обра-
 зующаяся в ходе постполимеризации при выделении продуктов конденсации

рением облученных образцов (пленки толщиной в несколько мкм) при низкой температуре в ацетоне. Затем ацетон удаляли в вакууме и остаток растворяли в D_2O .

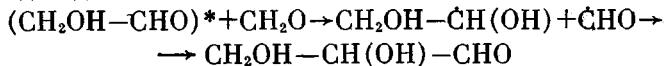
В спектре раствора продуктов (рис. 2) имеется дублет $\delta=3,5$ м.д. и триплет при $\delta=5,05$ м.д. ($J=5$ Гц), относящиеся к сигналам протонов гидратированной формы гликолевого альдегида [2]: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})_2$. Кроме того, присутствуют сигналы, относящиеся к протонам мономерной негидратированной формы гликолевого альдегида ($\delta=4,4$ и $9,7$ м.д.), однако судя по интенсивности, содержание этой формы в растворе невелико. В спектре имеется уширенная линия $\delta=3,75$ м.д., которая, как показали наши исследования модельного образца, характерна для сигналов протонов гидратированной формы глицеринового альдегида: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})_2$.

При 20 К выход продуктов конденсации твердого формальдегида за 1 час составлял $\sim 10\%$. Участие в реакции ионизированных молекул маловероятно, поскольку энергия использованного УФ-излучения (3,1—4,95 эв) недостаточна для ионизации формальдегида. Можно полагать, что процессом, приводящим к образованию продуктов конденсации, является отщепление молекулой формальдегида в возбужденном состоянии атома водорода от соседней молекулы мономера [3] с последующей рекомбина-

цией образующихся радикалов



Аналогичным образом реакция, по-видимому, развивается и далее с образованием более высокомолекулярных продуктов, и в частности глицеринового альдегида



В образцах, полученных совместным нанесением паров формальдегида и 2-нафтола на охлажденную подложку под действием света, наряду с рассмотренной выше реакцией конденсации, при 20 К протекает эффективная полимеризация формальдегида с образованием полиоксиметилена. Выход продуктов полимеризации составляет ~30 %. Об образовании полимера свидетельствует появление в ИК-спектре облученного образца (рис. 1, кривая 3) специфических интенсивных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям группы —C—O—C— в полиоксиметилене [4]. Фотополимеризация формальдегида при таких низких температурах обнаружена впервые. Полимеризация формальдегида под действием γ -излучения при гелиевых температурах была обнаружена и исследована в работах [5, 6]. Однако выход полимера при радиационном инициировании в отличие от фотополимеризации достигал только ~1 %.

Как известно, фотовозбуждение 2-нафтола приводит к резкому усилению его кислотных свойств, в результате чего становится возможным фотоперенос протона OH-группы к протоноакцепторным молекулам [7]. Вероятнее всего такой перенос протона к CH_2O инициирует в нашей системе катионную криогенную полимеризацию. Проведенные исследования показали, что реакции конденсации и полимеризации протекают примерно с одинаковой скоростью в случае стеклообразного и кристаллического формальдегида.

Следует подчеркнуть, что низкотемпературные твердофазные процессы конденсации и полимеризации формальдегида возможны, очевидно, только в системе ассоциированных молекул мономера с упаковкой, допускающей активное взаимодействие реагирующих групп. Такое упорядоченное расположение молекул, как известно, характерно для альдегидов [8]. Можно предполагать, что при криогенных температурах соединение молекул формальдегида с образованием продуктов происходит в результате локальных возмущений решетки, возникающих при образовании активных центров [9, 10]. Механизм рассмотренных реакций в настоящее время выясняется и будет рассмотрен позднее.

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

Поступила в редакцию
19 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Schneider, H. J. Bernstein, Trans. Farad. Soc., 52, 13, 1956.
2. G. C. S. Collins, W. D. George, J. Chem. Soc., B, 1971, 1352.
3. Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г. О. Беккера, «Химия», 1976, стр. 234.
4. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 287.
5. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 206, 147, 1972.
6. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., A14, 2115, 1972.
7. А. В. Шабля, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 163, 157, 1965.
8. M. Letort, A. J. Richard, J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 57, 752, 1960.
9. Г. Н. Герасимов, О. Б. Микова, Е. Б. Котин, Н. С. Нехорошев, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 216, 1051, 1974.
10. Г. Н. Герасимов, М. В. Базилевский, В. А. Тихомиров, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 244, 1379, 1979.