

УДК 542.952.65:541.144

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**БЕЗАКТИВАЦИОННАЯ РЕАКЦИЯ ФОТОДИМЕРИЗАЦИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
И СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИЯХ***(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 12 II 1975)*

Фотохимическая димеризация ароматических или ненасыщенных соединений протекает как безызлучательный переход из электронно-возбужденного состояния исходной системы в основное состояние продуктов ⁽¹⁾, которыми в случае димеризации производных коричной кислоты при согласованном образовании обеих связей * являются замещенные циклобутаны ⁽²⁾. На пути реакции в жидкости и кристалле существует промежуточный минимум, соответствующий комплексу (эксимеру или эксиплексу) между электронно-возбужденной молекулой реагента и молекулой реагента в основном состоянии ^(3, 4). Согласно классической схеме, реагирующая система стабилизируется в этом минимуме с последующим переходом через соответствующий потенциальный барьер в конечное состояние за счет термической энергии ^(4, 5). Однако недавно нами было показано ⁽⁶⁾, что существуют безактивационные реакции фотохимического циклоприсоединения, которые не укладываются в рамки обычных представлений об этом процессе; был предложен механизм безактивационной реакции, согласно которому реакция осуществляется в результате частичного превращения энергии излучения в энергию фононов ⁽⁶⁾. В данной работе спектроскопически изучена в широком температурном интервале твердофазная фотодимеризация транс-коричной кислоты (КК) и этилового эфира этой кислоты (ЭКК). На основании полученных данных рассматривается путь реакции в ассоциированных системах с учетом строения ассоциатов и свойств окружающей среды.

КК марки х.ч. (т. пл. 135° С, лит. 133°) использовалась без предварительной очистки. ЭКК был синтезирован из КК по известной методике ⁽⁷⁾ (т. кип. 140–142°/15 мм рт. ст., лит. 141°/15 мм рт. ст.; т. пл. 10°, лит. 12°). Димеризацию исследовали в тонких пленках (1–3 мкм), полученных медленным (0,1–0,2 град/мин) охлаждением жидкости между стеклами из флюорита. При таком охлаждении из расплава КК образуются кристаллы стабильной α -модификации ⁽²⁾. Жидкий ЭКК при охлаждении не кристаллизуется, а переходит в стеклообразное состояние; кристаллизация ЭКК происходит при разогреве стеклообразных пленок в интервале температур –40–0°. Все образцы облучали нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 в специальном криостате. Приготовление и облучение образцов проводили в отсутствие воздуха. Скорость фотодимеризации измерялась по уменьшению оптической плотности полосы валентных колебаний С=С-связей около 1640 см⁻¹ методом базовой линии ⁽⁸⁾.

В кристаллах КК после некоторого индукционного периода фотодимеризация протекает с постоянной скоростью вплоть до конверсии 90%. В кристалле КК четырехчленные циклы образуются из молекул, располо-

* Характерно для реакции с участием синглетных возбужденных молекул; димеризация через триплетные возбужденные молекулы – двухстадийный процесс с промежуточным образованием бирадикала ⁽¹⁾. Однако такой процесс в твердой матрице при низких температурах маловероятен из-за стерических препятствий.

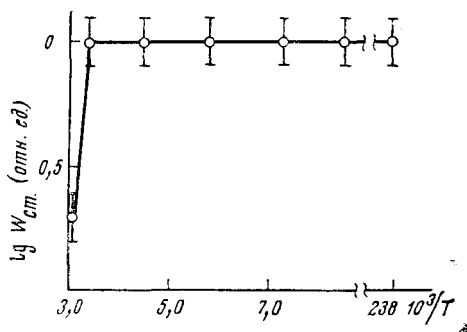


Рис. 1

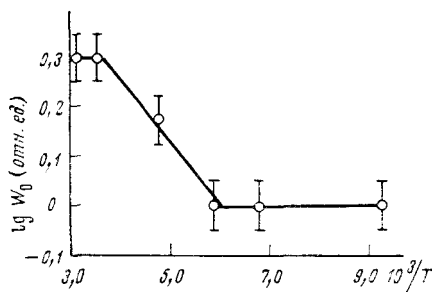


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость стационарной скорости фотодимеризации КК в кристаллическом состоянии от температуры

Рис. 2. Зависимость начальной скорости фотодимеризации ЭКК в аморфном состоянии от температуры

женных вдоль одного определенного кристаллографического направления⁽²⁾. Эти молекулы соединены в «пачки»⁽²⁾, причем процессы в отдельных «пачках», по-видимому, не связаны друг с другом. Вероятнее всего, в течение индукционного периода в каждой «пачке» возникают зародыши новой фазы (димера), а в дальнейшем реакция развивается почти исключительно в пограничных слоях, отделяющих эти зародыши от молекул КК в «пачке», поскольку такие слои являются протяженными дефектами структуры⁽⁶⁾, где особенно велика вероятность локализации «свободных» экситонов и облегчается перемещение молекул кристалла⁽⁹⁾. Предложенная схема реакции объясняет, почему скорость фотодимеризации в кристаллах КК не зависит от конверсии до глубоких степеней превращения. Следует отметить, что фотодимеризация КК протекает количественно вплоть до 4,2° К. Стационарная скорость реакции ($W_{ст}$) не зависит от температуры в интервале 4,2—300° К, повышение температуры до 330° К приводит к резкому уменьшению $W_{ст}$ (рис. 1). Такое уменьшение $W_{ст}$, очевидно, нельзя объяснить конкуренцией между безактивационной реакцией и другими процессами активационной гибели возбужденных молекул; в подобном случае происходило бы постепенное падение $W_{ст}$ с повышением температуры. Наблюдаемое уменьшение $W_{ст}$, скорее всего, обусловлено изменением равновесного расположения молекул кристалла при «размораживающем» тепловом движении молекул.

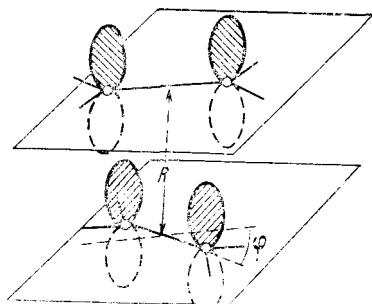


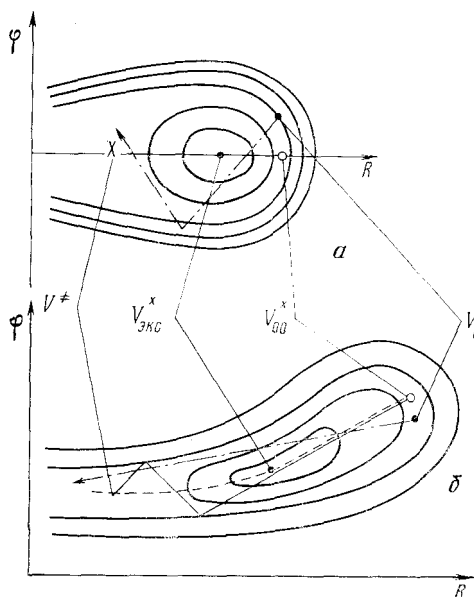
Рис. 3. Строение модельного агрегата из двух молекул олефина

В отличие от коричной кислоты, ЭКК не димеризуется под действием света в кристаллическом состоянии; однако фотодимеризация стеклообразного ЭКК протекает количественно при низких температурах вплоть до температуры жидкого гелля. В данном случае индукционный период реакции отсутствует и скорость реакции постепенно уменьшается во времени. Вероятнее всего, реакция развивается во всем объеме стекла, что объясняется большой плотностью дефектов, где локализуются экситоны. В этих условиях деформации, возникающие в стекле при реакции, уже не имеют существенного значения. Начальная скорость реакции (W_0) при $T < 170^\circ \text{ К}$ не зависит от температуры; при $T > 170^\circ \text{ К}$ наблюдается увеличение W_0 с ростом температуры в области размягчения стекла (рис. 2). В жидком состоянии энергия активации (E_a) фотодимеризации ЭКК вновь близка к нулю (рис. 2). Очевидно, что в дан-

ном случае так же, как и при фотодимеризации КК, изменение W с температурой обусловлено изменением физического состояния системы.

Полученные данные позволяют качественно рассмотреть механизм фотохимического присоединения в молекулярных агрегатах на примере агрегата из двух молекул олефина. Движение молекул агрегата считается классическим и определяется в данной простой модели двумя степенями свободы (R и φ ; рис. 3). Молекулы агрегата связаны с окружающей средой квазиупругими связями. Координата реакции (X) характеризует конфигурации с минимальной энергией на всем пути превращения электронно-возбужденного агрегата в основное состояние циклического продукта

Рис. 4. Поверхности потенциальной энергии для модельного агрегата в электронно-возбужденном состоянии: a — вариант I — координата реакции X совпадает с R ; b — вариант II — координата реакции X — кривая, отмеченная пунктиром. $V_{\text{экс}}^x$ и $V^\ddagger$ — энергии эксиммерного минимума и переходного состояния соответственно. Траектории движения точки, изображающей электронно-возбужденный агрегат A^* , для различных исходных конфигураций: сплошные кривые — с равновесной ориентацией молекул в агрегате (энергия V_{00}^x); штрих-пунктирные — с неравновесной ориентацией, возникающей в результате тепловых флуктуаций (энергия V_{01}^x)



реакции. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты X для агрегата в первом возбужденном состоянии A^* (возбуждена одна из двух молекул) рассмотрено в работах (¹, ⁶). Можно предполагать, что вблизи барьера, расположенного на поверхности потенциальной энергии вслед за эксиммерным минимумом ($V_{\text{экс}}^x$), геометрия реагирующих молекул сохраняется практически неизменной (¹⁰, ¹¹), т. е. в начальной фазе превращения X определяется только «внешними» степенями свободы (в нашей модели R и φ при $R \gg R^\ddagger$, рис. 4) *. В классическом приближении реакция с учетом связей между агрегатом и средой представляется как движение точки с трением по поверхности потенциальной энергии (рис. 4). Участок такой поверхности для различных конфигураций модельного агрегата A^* , близких к конфигурации эксимера, представлен на рис. 4. Если уровень энергии $V_0^x = V_{\text{экс}}^x + \Delta V_m$, на который переходит исходная система при возбуждении, лежит выше уровня $V^\ddagger$ переходного состояния (рис. 4), то возможен безактивационный переход электронно-возбужденной системы через барьер в конечный продукт реакции (⁶); тогда $V_0^x = V_{\text{крит}}^x$. Вероятность этого перехода (ω_p) зависит: а) от соотношения между ΔV_m и высотой барьера, б) от распределения энергии ΔV_m по степеням свободы, характеризующим движение молекул в агрегате, в) от расположения координаты X в пространстве и г) от скорости диссипативных процессов (внутреннее трение) превращения энергии ΔV_m в тепловую энергию окружающей среды. Скорость реакции, согласно предложенной схеме, $\sim \omega_n \omega_p$, где ω_n — вероятность

* Это ограничение, вообще, не имеет принципиального значения и введено для наглядности модели.

электронного перехода на соответствующий уровень потенциальной энергии $\geq V_{\text{крит}}^{\times}$. В оптимальном варианте (I) возбуждение на уровень $\geq V_{\text{крит}}^{\times}$ происходит из наиболее стабильной конфигурации основного состояния, так что ω_n при низких температурах близка к 1. Переход возникшей возбужденной системы через барьер происходит в оптимальных условиях, поскольку равновесная ориентация молекул агрегата до и после возбуждения, а также в переходном состоянии одинакова. Такой вариант для рассматриваемой модельной системы представлен на рис. 4а; он, по-видимому, реализуется в кристалле КК⁽²⁾. В этих условиях тепловые колебания, нарушающие взаимную ориентацию молекул агрегата, приводят к уменьшению ω_n (рис. 4а): из-за удлинения пути реакции увеличиваются потери на внутреннее трение, и значительная часть возбужденных систем переходит в эксимерный минимум. Это приводит к уменьшению скорости реакции, так как образование цикла из эксимера связано с дополнительной затратой энергии и протекает гораздо медленнее, чем рассматриваемый прямой переход.

Если равновесная ориентация молекул агрегата в исходном состоянии, эксимере и переходном состоянии различна (вариант II, рис. 4б), то тепловые колебания могут увеличить ω_n (рис. 4б). Этот случай соответствует, вероятно, фотодимеризации аморфного ЭКК. Возможно, что рост скорости реакции с температурой для ЭКК обусловлен также соответствующим увеличением ω_n , если переход на уровень $V_{\text{крит}}^{\times}$ происходит из колебательно-возбужденных состояний исходного агрегата⁽⁶⁾.

Таким образом, в основе безактивационной реакции фотодимеризации предварительно ассоциированных молекул лежит частичное превращение энергии излучения в кинетическую энергию движения молекул ассоциата. Скорость реакции определяется структурой ассоциата и характером связей между ассоциатом и окружающей средой. Важно подчеркнуть, что значение имеет не только равновесная структура ассоциата, но и различные флуктуации структуры, возникающие в результате тепловых колебаний, так как период колебаний ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-13} сек.) значительно больше времени электронных переходов ($\sim 10^{-15}$ сек.).

Выражаем благодарность Н. С. Нехорошеву за помощь при экспериментах с жидким гелием, а также М. В. Базилевскому и И. А. Мичуркину за участие в обсуждении результатов.

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

Поступило
10 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Michl, Molec. Photochem., v. 4, 243 (1972). ² G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1964, 2014. ³ R. Caldwell, L. Smith, J. Am. Chem. Soc., v. 96, 2994 (1974). ⁴ J. Ferguson, A. W.-H. Mau, Molec. Phys., v. 27, 377 (1974). ⁵ Ch. H. De Puy, O. L. Chapman, Molecular Reactions and Photochemistry, New Jersey, 1972. ⁶ Г. Н. Герасимов, О. Б. Микова и др., ДАН, т. 216, 1051 (1974). ⁷ Синтезы органических препаратов, т. 1, ИЛ, 1949, стр. 548. ⁸ Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure, Ed. M. Davies, 1963, p. 362. ⁹ M. D. Cohen, Z. Ludmer et al., Proc. Roy. Soc. A, v. 324, 459 (1971). ¹⁰ R. Polak, J. Paldus, Theoret. Chim. Acta (Berl.), v. 4, 37 (1966). ¹¹ M. D. Cohen, E. Klein et al., Chem. Phys., v. 5, 15 (1974).