

УДК 541(14+64) : 539.199

© 1991 г. С. Ю. Гребенкин, Б. В. Большаков

**ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.  
ЭВОЛЮЦИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ  
РЕАГИРУЮЩЕЙ МОЛЕКУЛЫ**

Обнаружено, что *транс*-*цик*-фотоизомеризация молекулы азокрасителя в матрице ПММА в температурном интервале  $-15 \dots -73^\circ$  приводит к образованию неравновесной конфигурации локального окружения реагирующей молекулы. Из результатов исследования *цик*-*транс*-фотоизомеризации азокрасителя оценено время релаксации локального матричного окружения к равновесной конфигурации.

Исследование элементарных химических реакций в твердой фазе, как правило, связано с предварительным получением в образце активных частиц из молекул матрицы или специально введенных веществ. При этом, во-первых, происходит замена одной частицы структуры на другую, во-вторых, процесс часто сопровождается выделением значительной энергии. Можно ожидать, что ближайшее окружение активной частицы при этом оказывается в термически неравновесной конфигурации, которая в последующие моменты времени может релаксировать к своему равновесному состоянию. В частности, именно с этим процессом иногда связывают возникновение в твердофазных реакциях «константы скорости, зависящей от времени» [1].

Однако вопросы о том, как долго сохраняется неравновесная конфигурация, с какой скоростью происходит ее релаксация, если таковая имеет место, в настоящее время изучены слабо. Имеются лишь отдельные наблюдения локальной релаксации в случаях, когда она не оказывает непосредственного влияния на какую-либо реакцию (например, работа [2]). Вопрос о вкладе таких процессов в кинетику химической реакции остается, таким образом, открытым.

В настоящей работе непосредственно по влиянию на кинетику химической реакции обнаружена локальная релаксация матрицы при получении под действием света *цик*-изомера нафталин-1-азо-*n*-метоксибензола из *транс*-формы этого соединения. Реакция *цик*-*транс*-фотоизомеризации нафталин-1-азо-*n*-метоксибензола в ПММА чувствительна к локальному окружению [4]. Пользуясь тем, что она может быть запущена через любое время после получения *транс*-формы и проведена подбором интенсивности света с нужной скоростью, можно попытаться использовать ее в качестве теста на состояние локального окружения реагирующей молекулы спустя некоторое время после образования *транс*-формы.

Экспериментальная установка и методика эксперимента описаны ранее в работе [4]. Изменения касаются лишь системы термостабилизации, которая в данном случае осуществлялась газообразным азотом с использованием термостабилизатора АРТ-1, схема которого описана в работе [5]. Диапазон температур, в котором проводили исследования  $-13 \dots -74^\circ$ .

Эксперименты проводили в соответствии с двумя следующими схемами. В первом случае образец облучали светом с длиной волны 405 нм в течение 1 мин, получая в нем определенное количество молекул *цик*-изомера. Выжидали некоторое фиксированное время и затем проводили *цик*-*транс*-фотоизомеризацию под действием света 546 нм. Температура во время всей этой процедуры оставалась постоянной. Следует заметить, что в период между получением молекул *цик*-изомера и запуском фотоизомеризации концентрация реагента не менялась, так как скорость термоизомеризации в исследованном интервале температур очень мала и при  $-19^\circ$  составляет величину  $7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ .

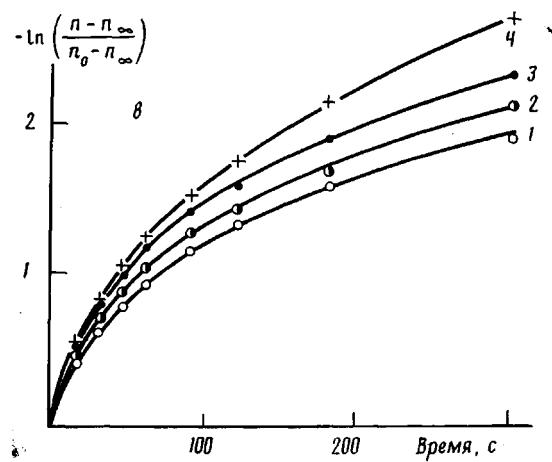
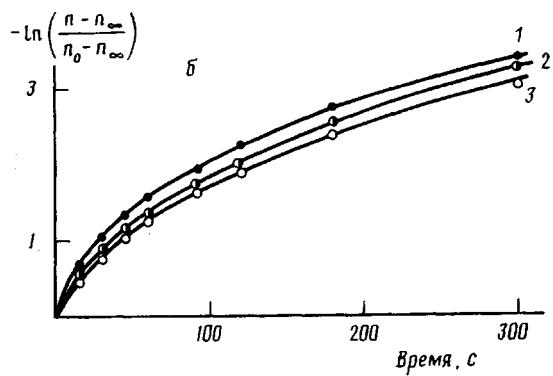
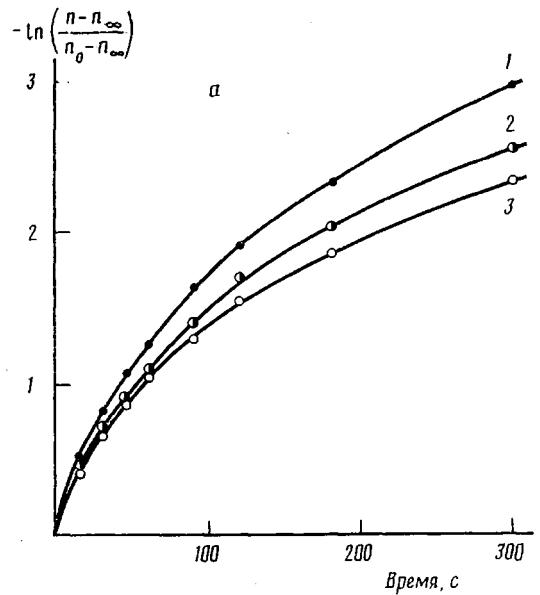


Рис. 1. Кинетические кривые цис-транс-фотоизомеризации. а – при  $-43^{\circ}$  и начале фотолиза через 20 с (1), 10 (2) и 30 мин (3) после получения цис-изомера; б – запуск реакции через 20 с после окончания облучения светом 405 нм;  $T = -74$  (1),  $-43$  (2) и  $-19^{\circ}$  (3); в – время между окончанием получения цис-изомера и началом фотолиза 30 мин, температура получения цис-изомера  $-13$  (1),  $-28$  (2),  $-43$  (3) и  $-74^{\circ}$  (4)

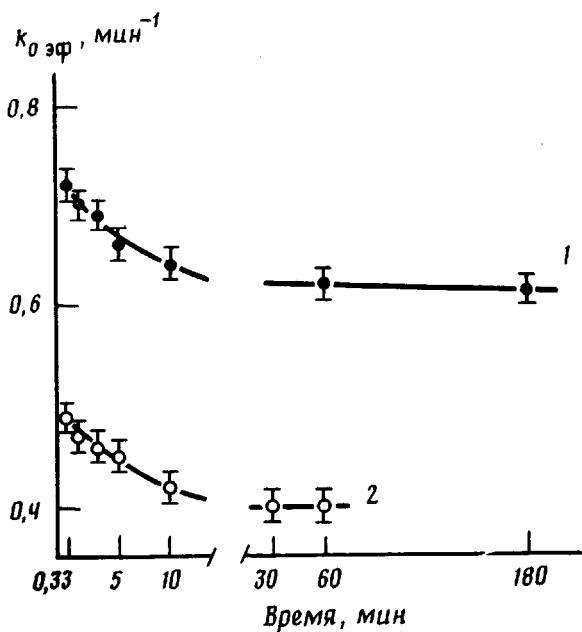


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости, соответствующей первым 15 секундам фотоизомеризации, от времени задержки между окончанием получения цис-изомера и началом фотоприведения.  $T = -74$  (1) и  $-19^\circ$  (2)

Во втором случае образец, первоначально содержащий азокраситель в виде транс-формы, охлаждали до некоторой заданной температуры из диапазона  $-13 \dots -74^\circ$ . Затем, под светом с длиной волны 405 нм, переводили часть красителя в цис-форму. Далее образец охлаждали в течение около получаса до  $-74^\circ$  и при этой температуре проводили под светом 546 нм фотоизомеризацию красителя из цис- в транс-форму. Кинетика последнего процесса и составила предмет исследования.

На рис. 1, а приведены в полулогарифмических аноморфозах кинетические кривые цис-транс-фотоизомеризации с различными временами задержки между окончанием получения цис-изомера и запуском исследуемой реакции. Видно, что выдержка приготовленного образца в течение некоторого времени в темноте приводит к уменьшению скорости реакции. Этот эффект наблюдался во всем исследованном интервале температур: от  $-19$  до  $-74^\circ$ .

Кривые, демонстрирующие кинетику уменьшения начального квантового выхода, приведены на рис. 2. Уменьшение квантового выхода изомеризации по мере увеличения времени задержки между приготовлением образца и запуском реакции может быть проинтерпретировано следующим образом. Непосредственно после превращения молекулы из транс- в цис-форму обратный процесс протекает наиболее легко. Однако с течением времени матрица в результате локальной релаксации «подстраивается» под молекулу цис-изомера. Появляются дополнительные стерические затруднения на пути процесса изомеризации. Этим и обусловлено уменьшение скорости реакции с увеличением времени выдержки.

Таким образом, изучение кинетики фотоизомеризации действительно позволяет обнаружить неравновесные состояния локального окружения и оценить их время жизни. В данном случае неравновесное состояние возникает вследствие изменения формы и объема молекулы, поскольку диссипация энергии поглощенного кванта, как было показано в работе [4], не вызывает существенного изменения структуры окружения молекул красителя.

Из рис. 1, а и 2 видно, что время обнаруженной релаксации составляет  $\sim 10$  мин и в пределах точности эксперимента не зависит от температуры в изученном температурном интервале. Однако следует отметить, что реакцию цис-транс-фотоизомеризации начинали проводить спустя самое ра-

нее 20 с после образования *цис*-изомера. Поэтому можно говорить о подобии лишь конечных участков кинетических кривых релаксации реакционной способности молекул красителя. Начальные же участки кривых могут существенно различаться.

Согласно работе [4], какая-либо корреляция между распределениями по реакционной способности частиц в реакции *транс*-*цис*-фотоизомеризации и проводимой следом за ней *цис*-*транс*-изомеризации отсутствует. Это свидетельствует о том, что молекула после превращения «забывает», какой реакционной способностью ( $PC$ ) она обладала до превращения, и в состояние с новой  $PC$  попадает совершенно случайно. Как показано выше, в состояние с новой  $PC$  молекула попадает через состояние с максимальной  $PC$ , в котором она находится сразу же после превращения из *транс*-в *цис*-форму, а новое состояние формируется в результате релаксации матричного окружения.

Чтобы выявить зависимость скорости релаксации от температуры, мы провели ряд экспериментов в другой постановке. На рис. 1, б в полулогарифмических анаморфозах приведены кинетические кривые *цис*-*транс*-фотоизомеризации при различных температурах. Получение *цис*-изомера в данном случае осуществляли при той же температуре, при которой проводили и изучаемую реакцию. Фотолиз начинали спустя 20 с после получения *цис*-изомера. Рисунок демонстрирует увеличение квантового выхода изомеризации с уменьшением температуры. Причем скорость реакции сильно меняется в самом начале процесса; на больших глубинах превращения квантовый выход практически не зависит от температуры — наклоны кривых одинаковы.

На рис. 1, в в тех же координатах представлены кинетические кривые *цис*-*транс*-фотоизомеризации при температуре  $-74^\circ$ , но получение *цис*-изомера вели при более высоких температурах, значения которых указаны в подписи к рисунку. Для сравнения там же приведена кривая, соответствующая температуре получения  $-74^\circ$ . Из рис. 1, в видно, что с увеличением температуры, при которой получали *цис*-изомер, квантовый выход *цис*-*транс*-фотоизомеризации падает. Причем наибольшее уменьшение квантового выхода наблюдается опять на начальных участках кинетических кривых.

Если получение *цис*-изомера проводить при более низкой температуре, нежели последующую изомеризацию, то никаких отличий кинетики от случая, когда температура получения реагента и изомеризации одинакова, не обнаруживается. Полученный результат находится в соответствии с изложенным выше. Действительно, если оказался возможным переход молекулы из *транс*-состояния в *цис*-форму, то сразу же после этого и обратный переход должен происходить наиболее легко, поскольку локальное окружение реагирующей молекулы не успевает (по крайней мере существенно) измениться за время изомеризации молекулы красителя.

С течением времени в результате релаксации локального окружения конфигурация клетки может оказаться неблагоприятной для процесса изомеризации. Возникшие стерические затруднения приведут к уменьшению реакционной способности молекулы. При уменьшении температуры реакции (а, значит, и подвижности молекул матрицы) будет происходить замедление локальной релаксации. Следовательно, спустя одно и то же время после образования *цис*-изомера, реакционная способность последнего в реакции *цис*-*транс*-изомеризации будет выше при более низкой температуре.

Для дополнительной проверки изложенной выше гипотезы мы провели эксперименты по следующей схеме: получение *цис*-изомера при  $-74^\circ$ ; нагревание до некоторой более высокой температуры; охлаждение до  $-74^\circ$ ; фотопревращение *цис*-изомера в *транс*-форму.

Оказалось, что получение *цис*-изомера при более высокой, чем  $-74^\circ$  температуре  $T$  и получение его при  $-74^\circ$  с последующим прогреванием образца до температуры  $T$  оказывает одинаковое влияние на кинетику последующей реакции при  $-74^\circ$ . Результаты в обоих случаях совпадают, что также подтверждает предложенную интерпретацию.

Таким образом, в работе показано, что перегруппировка молекулы красителя в твердой матрице ПММА из *цис*- в *транс*-форму вызывает процесс локальной релаксации структуры окружения молекулы-зонда. Релаксация сопровождается уменьшением квантового выхода обратной реакции и приводит к формированию равновесной функции распределения по величинам локального квантового выхода в этой реакции. Время релаксации составляет  $\sim 10$  мин. Обращает на себя внимание слабая зависимость этой величины от температуры. Время  $\beta$ -релаксации, например, в использованном в работе диапазоне температур изменяется неизмеримо сильнее, чем в наблюдаемом явлении. Малоизученность локальной релаксации затрудняет интерпретацию полученных числовых данных. Вопрос требует дальнейшего изучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolkatchev V. A. // Chem. Phys. 1987. V. 116. P. 283.
2. Mc Bride J. M. // Accounts Chem. Res. 1983. V. 16. № 8. P. 304.
3. Пергушев В. И., Михайлик О. М., Воробьев А. Х., Гурман В. С. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 1. С. 53.
4. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 7. С. 936.
5. Скрябин В. Г., Падо Г. С., Даньков И. А. // Приборы и техника эксперимента. 1982. № 1. С. 240.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
7. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.

Институт химической кинетики  
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию  
21.09.90

S. Yu. Grebenkin, B. V. Bol'shakov

PHOTOISOMERIZATION IN THE POLYMETHYL  
METHACRYLATE MATRIX.  
EVOLUTION OF THE LOCAL SURROUNDING  
OF A REACTING MOLECULE

S u m m a r y

*Trans-cis* photoisomerization of the azodye molecule in the PMMA matrix in the  $-15\text{--}73^\circ$  temperature range is shown to result in the formation of the nonequilibrium configuration of the local surrounding of the reacting molecule. Results of the study of the *cis-trans* photoisomerization of the azodye permit to evaluate the relaxation time of the local matrix surrounding to the equilibrium configuration.