

В.И. Сачков, Е.И. Сачкова

## Фотопроцессы в малеиновой кислоте

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, г. Томск

Поступила в редакцию 1.02.2000 г.

Рассмотрены наиболее вероятные механизмы фотохимического превращения малеиновой кислоты, и сделана попытка объяснить сложную кинетику данных превращений. Снят спектр поглощения малеиновой кислоты в области от 200 до 400 нм, молекула рассчитана с применением программного метода ЧПДП.

Карбоксисоединения, содержащие группу  $C=O$ , с точки зрения фотохимии являются важнейшими хромофорами. Основное преимущество таких соединений состоит в том, что, проявляя повышенную фотохимическую активность, они достаточно устойчивы термически.

В синтетических полимерах группы  $C=O$  особенно важны, поскольку они играют существенную роль при иницировании и распространении фотоокислительных процессов в углеводородных полимерах под воздействием естественного излучения на поверхности Земли. Повышенный интерес вызывают карбоксисоединения, имеющие сопряженную непредельную структуру. Этот интерес обусловлен особо высокой реакционной способностью соединений к превращениям под действием электромагнитного излучения. Такие структуры склонны к реакциям нуклеофильного присоединения, изомеризации, циклизации, цепной полимеризации и т.п. Одним из примеров подобных структур является малеиновая кислота, поэтому изучение закономерностей в физико-химических и спектральных свойствах данной молекулы и ей подобных представляет большой научный интерес.

Малеиновая кислота (рис. 1) – классический пример фотохимической *цис-транс*-изомеризации.

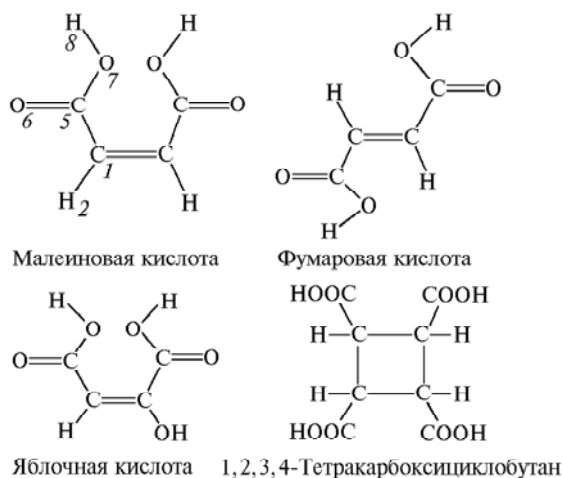


Рис. 1. Структурные формулы малеиновой кислоты и ее фотохимических продуктов

*Транс*-Форма малеиновой кислоты – фумаровая кислота (рис. 1), по своим основным физическим характеристикам значительно отличается от малеиновой (табл. 1).

Таблица 1

Основные физико-химические свойства малеиновой и фумаровой кислот

Кислота	$T_{пл}, K$	Растворимость в 100 г $H_2O$ , г	$10^5 K'$	$10^5 K''$
Малеиновая	400,5	79	1000	0,055
Фумаровая	575	0,7	96	4,1

Изомеризация малеиновой кислоты, протекающая под действием электромагнитного излучения ртутной лампы, известна с 30-х гг. [1]. Изомеризация протекает как в направлении образования *транс*-изомера, так и в обратном направлении. Преодоление барьера вращения заместителей вокруг  $C=C$  связи требует затрат энергии около 2,4 эВ. Данная реакция является классическим примером фотохимической реакции. Несенсибилизированная *цис-транс*-изомеризация инициируется облучением в полосе поглощения ненасыщенного соединения, и результат реакции существенно зависит от поглощения обоих изомеров. Как правило, *цис*-изомер поглощает в более коротковолновой области и обладает меньшим коэффициентом экстинкции, чем *транс*-изомер. Фотохимические процессы протекают в таких реакциях в соответствии с правилом Коши. Так как в смеси изомеров всегда преимущественно возбуждается *транс*-изомер, то его концентрация при длительном облучении уменьшается при одновременном увеличении концентрации *цис*-изомера. Через некоторое время устанавливается постоянное соотношение концентраций *цис*- и *транс*-изомеров, так называемое «фотостационарное состояние».

Развитие лазерной техники в последнее время предоставило новые возможности для изучения нелинейной фотохимии органических и биомолекул в жидких растворах. Так, в 80-х гг. для малеиновой кислоты был обнаружен ряд новых фотохимических реакций, в частности образование яблочной кислоты и 1,2,3,4-тетракарбоксихлоробутана под действием ультракороткого лазера на водный раствор малеиновой кислоты (см. рис. 1) [2]. Данные превращения протекают по двухквантовому механизму возбуждения.

Спектр поглощения водного раствора малеиновой кислоты был получен с помощью автоматизированной установки на базе лабораторного спектрофотометра СФ-26. Судя по экспериментальным данным (рис. 2), спектр малеиновой кислоты представляет собой сложную широкую полосу в области длин волн от 200 до 400 нм. Как видно из спектра (см. рис. 2),  $\pi\pi^*$ -переход приходится на область длин волн от 200 до 300 нм, в то время как  $n\pi^*$ -переход – от 300 до 350 нм. Трудность в регистрации  $n\pi^*$ -перехода объясняется малым значением  $\epsilon$  и близостью по энергии к  $\pi\pi^*$ -переходу.

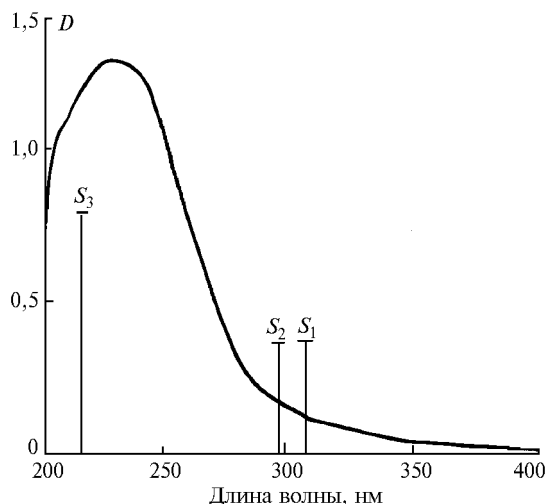


Рис. 2. Спектр поглощения водного раствора малеиновой кислоты

Анализ зарядов на атомах (табл. 2) показал, что наибольшее изменение заряда испытывают атомы углерода двойной  $C=C$  связи. На этих атомах происходит уменьшение электронной плотности, что, возможно, приводит к разрыхлению связи  $C=C$ , которое способствует протеканию реакций.

Таблица 2

Заряд на атомах молекулы малеиновой кислоты в возбужденных состояниях

Состояние	Заряд на атомах, $e$					
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_5$	$Q_6$	$Q_7$	$Q_8$
$S_0$	-0,210	0,039	0,656	-0,635	-0,249	0,210
$S_1$	-0,168	0,048	0,526	-0,355	-0,262	0,212
$S_3$	0,070	0,037	0,545	-0,395	-0,267	0,270
$T_1$	0,090	0,039	0,532	-0,606	-0,265	0,210
$T_4$	-0,111	0,039	0,466	-0,514	-0,091	0,210

V.I. Sachkov, E.I. Sachkova. Photoprocesses in maleic acid.

Most probable mechanisms of photochemical maleic acid's transformation are treated in the paper. We made an attempt to explain a complex kinetic of the transformation. Within the framework of our study we have obtained an absorption spectrum of maleic acid in the region of 200 to 400 nm. The molecule was calculated by means of the programmable method INDO.

Для выяснения сложных деталей кинетики реакций и подробного фотофизического механизма превращений малеиновой кислоты использовался программный метод расчета электронных переходов с численным приближением дифференциальным перекрыванием. Квантово-механический расчет показал, что состояние  $S_1$  является состоянием  $n\pi^*$ -типа, переход в которое из основного характеризуется силой осциллятора ( $f=10^{-3}$ ).

Из схемы электронных состояний (рис. 3) видно, что классическая фотохимия малеиновой кислоты протекает преимущественно по каналам  $S_1 \rightarrow T_3 \rightarrow S_0$ ,  $S_3 \rightarrow T_4 \rightarrow S_0$ , которые сильно связаны между собой по спин-орбитальному механизму. Были рассчитаны константы интеркомбинационной конверсии и силы осциллятора, которые и подтверждают наличие такой фотохимии малеиновой кислоты. Константа интеркомбинационной конверсии для  $S_1 \rightarrow T_3$  равна  $K_{ST} = 10^{10}$  ( $f=10^{-3}$ ),  $T_3 \rightarrow S_0$   $K_{ST} = 10^6$ ,  $S_3 \rightarrow T_4$ ,  $K_{ST} = 10^{11}$  ( $f=0,6$ ).

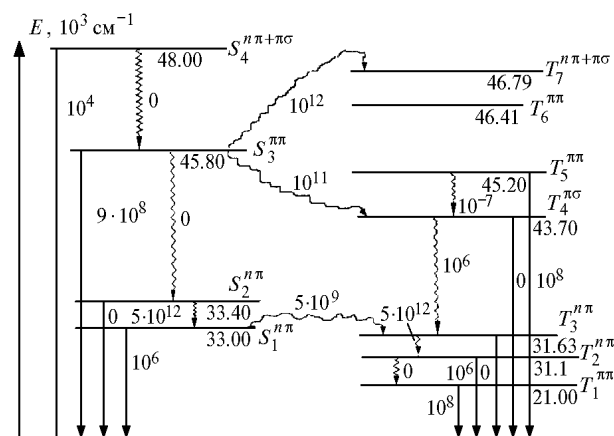


Рис. 3. Схема электронных переходов для молекулы малеиновой кислоты

Таким образом, нами была исследована природа каналов набора энергии низших возбужденных состояний, изучен спектр малеиновой кислоты, рассчитаны константы интеркомбинационной конверсии, силы осциллятора и распределение заряда в основном и низших возбужденных состояниях.

Выражаем благодарность зав. лабораторией СФТИ при Томском госуниверситете В.Я. Артюхову за предоставленный пакет программ метода ЧПДП.

1. Olson A.R., Hadson F.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 55. P. 145.
2. Khoroshilova E.V., Kuzmina N.P., Letokhov V.S., Matveetz Yu.A. // Appl. Phys. B. 1983. V. 31. P. 143.