



Транс-4-(трифлуорометил) фенилпропионы хүчлийн хатуу төлөвийн [2+2] фотодимержих урвалын термогравиметрийн судалгаа

Уламбаяр Баясгалан¹, Сонинхүү Жаргалмаа², Батчулуун Хонгорзул^{1*}

¹Органик химийн лаборатори, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Шинжлэх ухааны академи, Улаанбаатар 13330, Монгол

²Нүүрсний хими технологийн лаборатори, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Шинжлэх ухааны академи, Улаанбаатар 13330, Монгол

*E-mail: khongorzul_b@mas.ac.mn
ORCID: [0000-0002-5953-3667](https://orcid.org/0000-0002-5953-3667)

Хүлээн авсан: 25.09.2024

Хяналтад: 13.11.2024

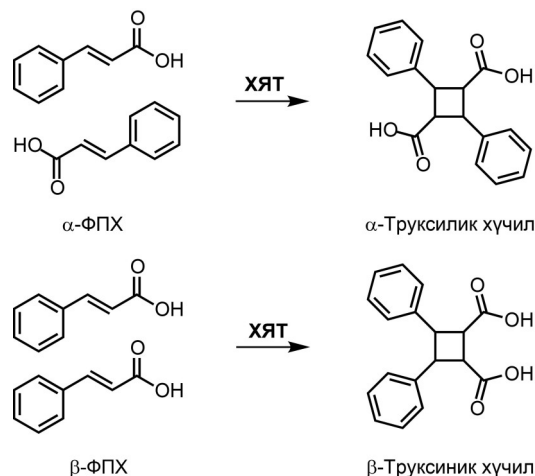
Хэвлэлтэд авсан: 09.12.2024

Хураангуй: Гэрлийн нөлөөнд хатуу төлөвт явагддаг урвалын кинетикийн судалгаанд дулааны аргуудаас илүүтэйгээр спектроскопын аргуудыг ашигладаг. Энэ нь температур урвалын хурдад хүчтэй нөлөөлөхөөс гадна зарим тохиолдолд эргэх урвалыг өдөөдөгтэй холбоотой юм. Гэвч дулааны нөлөөнд эргэх урвалд ордоггүй фотохимийн урвалын кинетикийг дулааны аргуудаар судлах боломжтой. Тиймээс бид энэ ажлаар *транс*-фенилпропионы хүчлийн уламжлал болох *транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн хатуу төлөвийн [2+2] фотодимержих урвалыг термогравиметрийн аргаар судлав. *Транс*-4-трифлуорометил фенилпропионий хүчлийн фотодимержих урвалын бүтээгдэхүүн циклобутан цагираг бүхий нэгдэл 4,4'-дифлуорометил труксиник хүчил нь эх бодисоосоо өндөр температурт задардаг учир фотодимержих урвалын гарцыг термогравиметрийн аргаар тодорхойлох боломжтой болсон. Улмаар *транс*-4-трифлуорометил фенилпропионий хүчлийн фотодимержих урвал нь ЖМАК кинетик зүй тогтлын дагуу явагддаг болохыг тогтоож холбогдох кинетик параметруудийг тодорхойлов.

Түлхүүр үг: термогравиметр, хатуу төлөв, фотохими, фотодимеризаци

ОРШИЛ

Гэрлийн өдөөлтөд кристалл системд явагддаг урвалууд буюу хатуу төлөвийн фотохимийн урвалууд нь шугаман бус оптик, өгөгдлийн хадгалалт зэрэг технологийн салбаруудад чухал ач холбогдолтой [1]. Хатуу төлөвийн фотохимийн урвалын динамик буюу шулуун ба эргэх (дулааны болон фотохимийн) процесс тэдгээрийн кинетик параметрууд нь гэрэлд мэдрэмтгий материалын чадамж, үр нөлөөг дүгнэх гол үзүүлэлт болдог. Эдгээр кинетик параметруудийг ихэнх тохиолдолд спектроскопын аргуудаар тодорхойлдог учир энэ чиглэлийн судалгаануудад дулааны аргуудыг ашигладаггүй. Энэ нь аливаа урвалын кинетик температураас хамаардагтай мөн урвалд орж буй системийг халаахад эргэх урвал өдөөгдөх магадлалтай холбоотой [2]. Хатуу төлөвт гэрлийн өдөөлтөөр явагддаг урвалын нэгэн жишээ нь *транс* фенилпропионы хүчлийн (ФПХ) [2+2] фотодимержих урвал буюу цагаригжин нэгдэх урвал юм (Зураг 1). Энэ урвалаар кристалл дахь молекул буюу мономерүүд нь өөр хоорондоо урвалд орж циклобутан цагариг бүтээгдэхүүн буюу димерүүдийг үүсгэдэг. Урвал кристаллд явагдаж байгаа учир урвалын дүнд тухайн кристалл нь хагарч поликристалл бүр цаашлаад кристалл бүтцээ алдаж аморф бүтэцтэй бүтээгдэхүүнийг үүсгэдэг бөгөөд урвалын туршид кристалл бүтцээ хадгалан үлддэг системүүд тун цөөн байдаг [3].

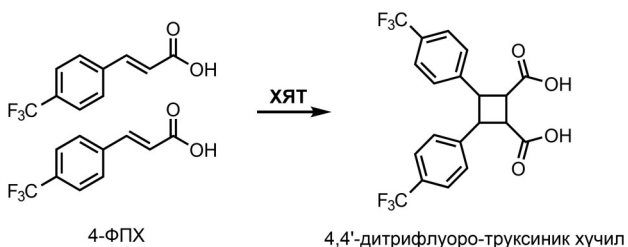


Зураг 1. α - ба β -ФПХ-ийн хатуу төлөвийн [2+2] фотодимержих урвалын схем

Анх 1964 онд Кохен (Cohen) ба Шмидт (Schmidt) нь ФПХ ба түүний уламжлалуудын гэрэлд мэдрэмтгий шинж чанарыг рентген дифракцын аргаар судалж фотодимержих урвалын топохимийн зарчмыг гаргасан [4-7]. Топохимийн зарчимд ФПХ-ийн фотодимержих урвал нь атомын шилжилт, хөдөлгөөн хамгийн бага байхаар явагдах бөгөөд урвалд орох хоёр мономерийн C=C холбоонууд нь хоорондоо параллель байх ба тэдгээрийн төв хоорондын зай нь 3.5-4.2 Å хооронд байх ёстой гэж үздэг (Зураг 1) [7].

Шмидт судалгааныхаа дүнд ФПХ, түүний уламжлалуудыг кристалл бүтэц ба фотодимержих урвалд нь үндэслэн α , β , γ гэсэн төрлүүдэд хуваасан. Кристалл бүтцийг нь авч үзвэл α төрлийн кристалл дахь мономерүүд нь хоорондоо харилцан толгой-сүүл байрлалд харин β төрлийн кристаллын мономерүүд нь хоорондоо харилцан толгой-толгой байрлалд байх ба кристаллуудыг хэт ягаан туяа (ХЯТ)-гаар үйлчлэхэд α төрлийн кристаллууд нь α -труксилик хүчил, β төрлийн кристаллууд нь β -труксиник хүчлийг тус тус үүсдэг (Зураг 1). Харин мономерүүд хоорондын зай нь дэндүү их кристаллууд фотодимержих урвалд орох боломжгүй ба тэдгээрийг γ кристалл гэж ангилдаг.

Шмидтийн судалгаанаас хойш ФПХ-ийн фотодимержих урвалыг рентген дифракц [8, 9], хэлбэлзлийн спектроскоп [10, 11], хатуу төлөвийн цөмийн соронзон резонанс спектроскоп [12], атом хүчний микроскоп [13] зэрэг төрөл бүрийн спектроскопын аргуудаар судалсан ч дулааны аргуудыг ашиглан хийсэн судалгаа тун цөөн бий. ФПХ-ийн фотодимержих урвал нь гэрэл ба дулааны нөлөөнд үл эргэх шинжтэйгээс гадна нь ямар нэгэн дагалдах бүтээгдэхүүн үүсгэлгүйгээр шууд явагддаг учир энэ урвалын кинетикийн судалгаанд дулааны аргуудыг ашиглах боломжтой. Тиймээс бид энэ ажлаар ФПХ-ийн уламжлал болох 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалыг термогравиметрийн аргаар судалсан. Бид өмнөх судалгаагаараа 4-ФП нь үл эргэх фотодимержих урвалд орж толгой-толгой циклобутан бүхий димер 4,4'-дитрифлуорометил труксиник хүчил (4,4'-ДТХ)-г ямар нэгэн дагалдах бүтээгдэхүүнгүйгээр үүсгэдэг β төрлийн кристалл (параллель мономерүүдийн C=C холбоо хоорондын зай нь 3.78 Å) болохыг рентген дифракц болон оптик спектроскопын аргуудаар баталсан (Зураг 2) [14]. Энэ удаа термогравиметрийн аргаар мономер ба димерийн хэмжээг тухайн кристаллыг гэрлээр үйлчлэх хугацаанаас хамааруулан тодорхойлноор урвалын кинетикийн зүй тогтлыг амжилттай тодорхойллоо.



Зураг 2. 4-ФПХ-ийн [2+2] фотодимержих урвалын

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Кристалл ургуулах: 4-ФПХ-ийг этанолд уусгаж 0.005 г/мл концентраци бүхий уусмал бэлтгэсэн. Бэлтгэсэн уусмалаас 17 мл-ийг таггүй хуруу шилэнд таслан аваад тасалгааны температурт орхиход

этанол аажмаар ууршсанаар хуруу шилний ёроол болон ханаар хавтан хэлбэрийн кристаллууд ургасан.

Кристаллыг гэрлээр үйлчлэх: Ойролцоогоор 20 мг дахин талстжуулан гарган авсан кристаллыг сайтар нунтаглаад петрийн аяганд байрлуулж дээрээс нь гэрлээр үйлчилсэн. Гэрлээр 365 нм долгионы уртад 18-20 мВт/см² эрчимтэй, 500 Вт хүчин чадалтай мөнгөн ус - ксеноны ламп бүхий гэрэл үүсгүүрийн бүтэн спектрийн цацаргалтыг ашигласан.

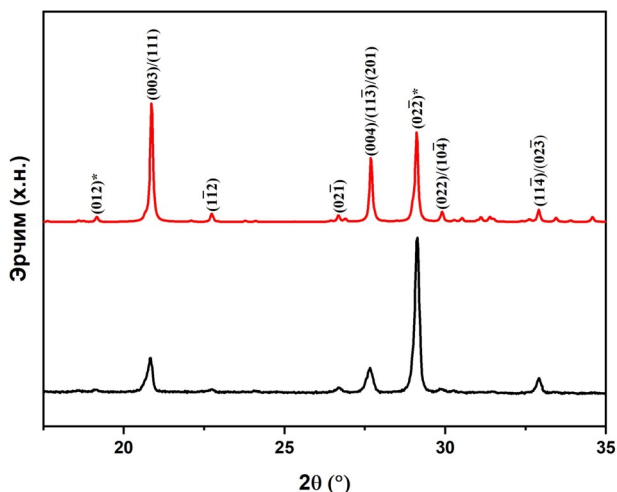
Нунтгийн рентген дифракцын анализ: Энэ судалгааны ажилд ШУА-ийн ФТХ-гийн Инновац, технологийн лабораторийн Shimadzu MAXima_X XRD 7000 дифрактометрыг ашигласан. Хэмжилтийг кобальт анод (1.78901 Å долгионы урттай)-той, 40 кВт чадалтай, 30 мА гүйдлийн хүчтэй байхаар тохируулж, 2θ өнцгийн 15-35.00 өнцгийн мужид 0.02 өнцгийн алхамтайгаар тасалгааны температурт хийж гүйцэтгэсэн. Монокристаллын бүтцийн фактораас нунтгийн рентген дифрактограммыг тооцоолоход Mercury программыг ашигласан [15].

Термогравиметрийн анализ: Термогравиметрийн хэмжилтийг ШУА-ийн ХХТХ-ийн Нүүрсний хими технологийн лабораторийн НІТАСНІ TG/DTA 7300 маркийн багаж ашиглан цэвэр 4-ФПХ ба ХЯТ-гаар шарсан нунтаг дээжүүдэд 75-500°C температурын мужид 10°C/мин хурдтайгаар, аргон хийн орчинд хийж гүйцэтгэсэн. ТГ муруйнаас мономер ба димерт харгалзах массын алдагдлын хэмжээг шүргэгч шулуунуудыг ашиглан тооцоолсон.

ХЯТ-ҮГ-ийн спектроскопын анализ: ХЯТ-ҮГ-ийн спектроскопын хэмжилтийг ШУА-ийн ФТХ-гийн Инновац, технологийн лабораторийн (SHIMADZU UV-2550) спектрофотометрийн багажийг ашиглан хийсэн. Хэмжилтийг 1 нм-ийн нарийвчлалтайгаар 200-700 нм долгионы уртын мужид хийж гүйцэтгэсэн. 4-ФПХ-ийн шингээлтийг уусмалын орчинд хэмжихэд этанолыг уусгагчаар ашигласан бөгөөд дээжийн шингээлтийн спектрээс этанолын шингээлтийг хассан болно. 4-ФПХ-ийн шингээлтийн спектрийг хатуу төлөвт хэмжихэд тусгайлан ургуулсан нимгэн кристалл дээжийг ашигласан. Хэмжилтийг хийхэд кристаллыг голдоо гэрэл нэвтрүүлэх нүхтэй дугуй хэлбэрийн хөнгөн цагаан дээж баригч дээр байрлуулсан бөгөөд дээжийн шингээлтийн спектрээс хоосон дээж баригчийн шингээлтийг хассан болно.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

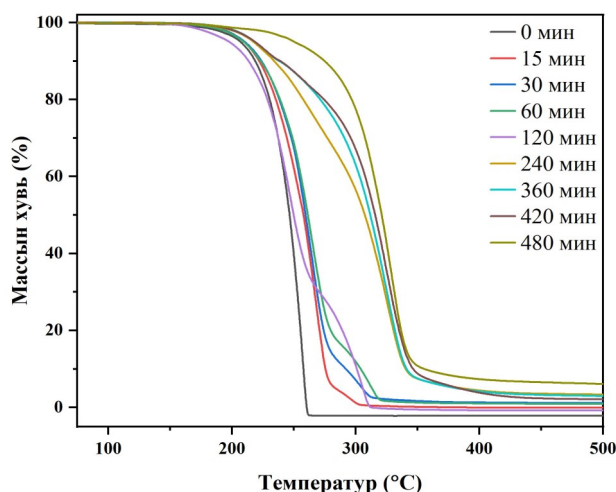
Энэ ажлаар фенилпропионы хүчлийн уламжлал болох 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалыг термогравиметрийн аргаар судалсан. ФПХ-үүд нь хэд хэдэн кристалл бүтцийг (α , β , γ төрлийн кристалл) үзүүлдэг бөгөөд урвалын идэвх нь кристалл бүтцээсээ хамаараад ялгаатай байдаг.



Зураг 3. Рентген дифрактограмм. (хар) - дахин талстжуулсан 4-ФПХ-ийн дифрактограмм; (улаан) - монокристалл 4-ФПХ-ийн бүтцийн фактораас тооцоолсон дифрактограмм. Энд *-оор тэмдэглэсэн пикүүд нь гурваас дээш хавтгайн сарнилын нийлбэр учир хамгийн гол сарнилаар индексэлсэн болно.

Тиймээс дахин талстжуулсан 4-ФПХ-ийн кристаллууд нь фотодимержих урвалд орох боломжтой β төрлийн кристалл мөн эсэхийг тогтоох зайлшгүй шаардлагатай. Үүний тулд ургуулсан кристаллуудын рентген дифрактограммыг Кэмбрижийн кристаллографын өгөгдлийн сан дахь 2331642 дугаартай β-4-ФПХ-ийн бүтцийг [16] ашиглан тооцоолсон рентген дифрактограммтай харьцуулсан (Зураг 3). Зураг 3-с харахад туршилтын болон тооцооллын дифрактограммуудын пикийн байрлалууд нь хоорондоо сайн нийцэж байгаа ч 2θ өнцгийн 21° ба 29° орчим дахь пикүүдийн харьцангуй эрчим нь хоорондоо ялгаатай байсан. Энэ зөрүү нь дифрактограммыг тооцоолоход ашигласан модель бүтэц нь 4-ФПХ-ийн CF₃ бүлгийн “disorder” буюу эмх замбараагүй байдлыг сайн загварчилж чадаагүйтэй холбоотой. Үүнийг 21° ба 29° дахь пикүүдэд харгалзах хавтгаинуудын дифракцын эрчимд CF₃ бүлгийн оролцоо өндөр байгаа нь дэмжиж байна. Гэсэн хэдий ч пикүүдийн байрлал нь хоорондоо тохирсон нь ургуулсан кристаллууд нь модель бүтэцтэй адил кристалл системтэй гэдгийг баталсан. Тиймээс 4-ФПХ-ийн кристаллыг β төрлийн кристалл гэж үзэв.

Тодорхой хугацаанд гэрлээр шарсан 4-ФПХ-ийн 9 нунтаг дээжүүдийн (0, 15, 30, 60, 120, 240, 300, 360, 420, 480 минут) ТГ муруйг хэмжиж Зураг 4-т нэгтгэн харууллаа. Дээжийн задрал нь гэрлээр үйлчлэх хугацаанаас хүчтэй хамаарч байсан. Цэвэр 4-ФПХ нь нэг шат бүхий ТГ муруйг (Зураг 4, 0 мин) үзүүлж байсан ба энэ нь цэвэр мономерээс тогтож байгааг харуулсан. Харин дээжийг гэрлээр үйлчилсний дараа фотодимержих урвал явагдаж мономер димерт шилжсэнээр ТГ муруйд 2 шат



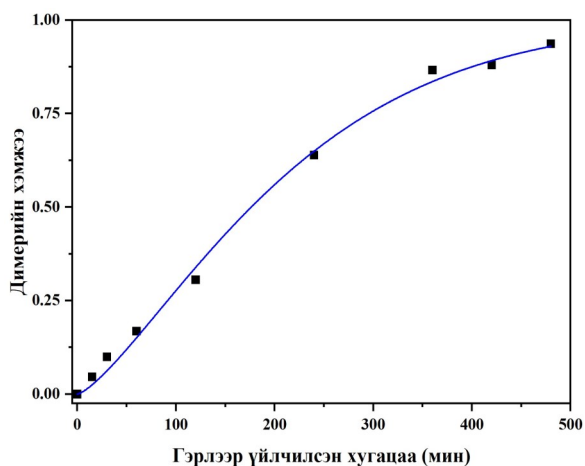
Зураг 4. Цэвэр 4-ФПХ болон гэрлээр үйлчилсэн 4-ФПХ-ийн ТГ муруйнууд

ажиглагдах болсон. ТГ муруйнаас мономер ба димерийн агуулгыг хугацаанаас хамааруулан тогтоож Хүснэгт 1-т нэгтгэн үзүүлэв. 15 минут гэрлээр үйлчилсэн дээж дэх мономер ба димерийн хэмжээ тус тус 95.33 ба 4.59% байсан. Дээжийг гэрлээр үйлчлэх хугацааг нэмэгдүүлэх тусам (Зураг 4, 15-60 мин) димерийн агуулга аажмаар өсөж байсан ба гэрлээр үйлчлэх хугацааг 120 минутад хүргэхэд дээж дэх димерийн хэмжээ 29.8% болтлоо өсөж харин мономерийн хэмжээ 70.1% болтлоо буурав. Үргэлжлүүлэн гэрлээр үйлчлэх хугацааг 360 минут хүртэл нэмэгдүүлэхэд димерийн хэмжээ мөн л нэмэгдэж 87.3%-д хүрсэн бол мономерийн хэмжээ буурч 9.46%-д хүрсэн. Гэрлээр үйлчлэх хугацаа 480 минут хүрэхэд ТГ муруй дахь мономерын шат байхгүй болсон.

Хүснэгт 1. ТГ муруйнуудаас тодорхойлсон мономер ба димерийн хэмжээ

Гэрлээр үйлчилсэн хугацаа, мин	Мономерийн масс%	Димерийн масс%
0	1	0
15	0.9533	0.0459
30	0.8866	0.1001
60	0.8285	0.1683
120	0.701	0.2980
240	0.3253	0.6393
360	0.0946	0.8730
420	0.0971	0.8802
480	0.0159	0.9368

Зураг 5-д 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалаас үүссэн димерийн агуулгыг гэрлээр үйлчилсэн хугацаанаас хамааруулан байгуулсан муруйг үзүүлэв. Энэ муруй нь шугаман, экспоненциал, хугацаа¹ хэлбэрийн биш, харин сигмойд (sigmoidal) хэлбэртэй байгаа нь 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвал нь тэг, нэг болон хоёрдугаар эрэмбийн кинетик зүй тогтлын дагуу явагддаггүй болохыг харуулав. 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвал нь ердийн химийн урвалаас ялгаатай. Энэ урвалаар кристалл дахь мономерийн молекулууд анхны



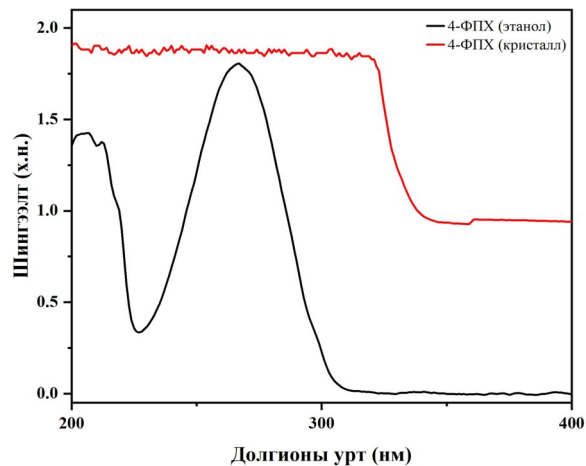
Зураг 5. 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалын хурдны муруй. Энд хар дөрвөлжин дүрсээр туршилтын үр дүнг, цэнхэр муруйгаар туршилтын үр дүнд хамгийн сайн нийцсэн JMAK кинетик загварыг дүрслэв. Боловсруулалтын үр дүнд кинетик параметрууд болох k болон n нь тус тус 1.39 ± 0.13 ба $0.0045 \pm 0.0002 \text{ мин}^{-1}$ гарсан.

байрлалаасаа хөдлөн, зэргэлдээ молекултайгаа шинэ холбоо үүсгэж, циклобутан цагираг бүхий димерийг үүсгэдэг бөгөөд энэхүү процессыг нэг кристалл фазаас (мономер) өөр кристалл фаз (димер) руу хувирах фазын шилжилт гэж үзэж болно. Фазын шилжилт нь цөм буюу молекулууд анх димержиж эхлэх цэгүүдийн үүсэл (nucleation) болон ургалт буюу димер кристалл даяар тархах гэсэн 2 үе шаттай явагддаг.

Өмнө нь хэлбэлзлийн спектроскоп болон хатуу төлөвийн цөмийн соронзон резонансын спектроскопоор хийсэн судалгаануудад мөн адил сигмойд муруй ажиглагдсан бөгөөд үүнийг JMAK (Johnson Mehl Avrami Kolmogorov) загвараар тайлбарласан байдаг [10, 12]. JMAK загвар нь сигмойд муруйд сайн тохирохоос гадна шинэ фазын геометр өсөлт болон фазын шилжилтийн хурдыг тооцоолох боломжтой. Иймд бид 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалыг JMAK загварыг ашиглан судлав. JMAK кинетик загвар дараах тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэнэ:

$$y = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

Энд y нь хувирлын хэмжээ, k нь хурдны тогтмол, n нь бүтээгдэхүүн фазын ургалтын хэмжээс (dimensionality of the growth) буюу урвалын эрэмбийг илтгэнэ. Шинээр үүсэж буй фаз нь $n=2$ үед нэг хэмжээст чиглэлийн дагуу (шугамын дагуу), $n=3$ үед 2 хэмжээст чиглэлийн дагуу (хавтгайн дагуу), $n=4$ үед гурван хэмжээст чиглэлийн дагуу (эзлэхүүнийг дүүргэж) материал дотор ургана. Тиймээс JMAK кинетик загвар дахь урвалын эрэмбэ n нь фотодимержих урвалаас үүссэн димер хугацаанаас хамааран орон зайд хэрхэн ургаж буйг илэрхийлдэг учир химийн кинетикийн уламжлалт



Зураг 6. 4-ФПХ-ийн хатуу болон шингэн төлөвийн шингээлтийн спектр

“урвалын эрэмбэ” гэсэн ойлголтоос ялгаатай. ФПХ-ийн фотодимержих урвалд JMAK кинетик загварыг ашигласнаар димерийн цөмүүд нь эх материал буюу мономероос хэрхэн үүсэж цааш хэрхэн ургадаг болохыг тайлбарлаж болно. Хэрэв урвалын эрэмбэ n нь бүхэл тоон утга авч байвал димерийн цөм үүсэх хурд (nucleation rate) нь тогтмол байна. Харин цөм үүсэх хурд нь хугацаанаас хамааран буурч байвал урвалын эрэмбэ n нь таамагласан бүхэл тоон утгаас бага бутархай утгатай байна. Өөрөөр хэлбэл бүтээгдэхүүн фазын цөмүүд нь урвалын туршид шинээр үүсэх хэдий ч тэдгээрийн үүсэх хурд нь хугацааны явцад буурч байх юм. 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалын хувьд урвалын эрэмбэ нь 1.39 буюу бутархай гарсан нь димер голчлон кристаллын тодорхой чиглэлийн дагуу ургах бөгөөд урвал явагдахын хэрээр шинээр үүсэх цөмийн тоо буурдаг болохыг илтгэж байна. 4-ФПХ-ийн хатуу болон шингэн төлөвийн шингээлтийн спектрийг Зураг 6-д харууллаа. 4-ФПХ нь бензолын цагираг ба карбоксилын бүлгийн хооронд үүссэн конъюгацлагдсан систем дэх π электронууд өндөр энергитэй π^* орбиталь руу шилжих шилжилтээс болж ХЯТ-ны мужид хүчтэй шингээлт өгдөг. Зураг 6-аас харахад 4-ФПХ нь уусмалын орчинд (этанолд) 275 нм долгионы уртад нарийн, эрчим өндөртэй шингээлт ($\epsilon=25000$) өгсөн бол хатуу төлөвтөө 200-325 нм мужид өргөн, хүчтэй шингээлт өгчээ. Хатуу төлөвтөө өргөн мужид шингээлт өгсөн нь кристалл дотор молекулууд хоорондоо нягт байрласнаас үүдэх харилцан үйлчлэлтэй холбоотой юм. Фотодимержих урвалаас үүсэх 4,4'-ДТХ нь конъюгацлагдсан систем агуулаагүй учир ХЯТ-ны мужид маш сул шингээлт өгдөг [12]. 4-ФПХ-ийн хатуу төлөвийн спектрээс харахад гэрлийн ихэнх хэсэг нь кристаллын гадаргууд шингээгдэх бөгөөд энэ нь фотодимержих урвал кристаллын гадаргуугаас эхэлж явагдахыг илтгэж байна. Цаашлаад, урвалын эрэмбэ n нь нэгээс хоёрын

хооронд бутархай утгатай гарсан тохиолдолд шинэ фазын цөм үүсэх процесс материалын гадаргуугаас эхлэн явагддаг гэж үздэг [17] бөгөөд 4-ФПХ-ийн хувьд урвалын эрэмбэ нь $n=1.39$ гарсан нь димерийн цөмүүд кристаллын гадаргууд эхэлж үүснэ гэсэн таамаглалтай нийцэж байна. Иймд 4,4'-ДТХ-ийн цөмүүд эхлээд кристаллын гадаргууд үүсэж, кристаллын гүн рүү чиглэн ургана. Кристаллын гадаргууд шинээр үүсэж буй 4,4'-ДТХ нь ХЯТ-ны мужид сул шингээлттэй учир гэрэл цааш нэвтрэхэд саад болохгүй.

ДҮГНЭЛТ

Энэ судалгаагаар бүтээгдэхүүн бодис нь дулааны нөлөөнд буцаж эх бодистоо хувирдаггүй фотохимийн урвал болох 4-ФПХ-ийн [2+2] фотодимержих урвалын кинетикийг термогравиметрийн аргаар судлах боломжтойг харууллаа. Үр дүнд нь 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвалыг уламжлалт тэг, нэг, хоёрдугаар эрэмбийн кинетик зүй тогтлоор бус ЖМАК кинетик зүй тогтлоор тайлбарлах боломжтойг илрүүлэв. Улмаар ЖМАК загварын кинетик параметрууд болох урвалын эрэмбэ n , хурдны тогтмол k нь тус тус 1.39 ± 0.13 , 0.0045 ± 0.0002 мин⁻¹ болохыг тогтоосон. Мөн урвалын эрэмбэ n нь 1-2-ийн хооронд бутархай тоон утга авсан учир ЖМАК кинетик зүй тогтол ёсоор 4-ФПХ-ийн фотодимержих урвал нь кристаллын гадаргууд эхэлж цааш кристаллын гүн рүү чиглэн явагддаг гэж үзлээ.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. B.L. Feringa, R.A. van Delden, N. Koumura, E.M. Geertsema. (2000) Chiroptical molecular switches. *Chem. Rev.* 100(5), p.1789-1816. <https://doi.org/10.1021/cr9900228>
2. T. Panda, P. Naumov. (2018) Time-dependent photodimerization of α -trans-cinnamic acid studied by photocalorimetry and NMR Spectroscopy. *Cryst. Growth Des.* 18(5), p.2744-2749. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01409>
3. T. Friscic, L.R. Mac Gillivray. (2005) Single-crystal-to-single-crystal [2+2] photodimerizations: from discovery to design. *Z. Für Krist. Cryst. Mater.* 220 (4), p.351-363. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.4.351.61621>
4. M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt. (1964) Topochemistry. Part I. A survey. *J. Chem. Soc. Resumed*, p.1996. <https://doi.org/10.1039/jr9640001996>
5. M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, F. I. Sonntag. (1964) Topochemistry. Part II. The photochemistry of trans-cinnamic acids. *J. Chem. Soc. Resumed*. p 2000. <https://doi.org/10.1039/jr9640002000>
6. G.M.J. Schmidt. (1964) Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids. *J. Chem. Soc. Resumed*. p.2014. <https://doi.org/10.1039/jr9640002014>

7. G.M.J. Schmidt. (1971) Photodimerization in the solid state. *Pure Appl. Chem.* 27(4), p.647-678. <https://doi.org/10.1351/pac197127040647>
8. I. Abdelmoty. (2005) Polymorphism of cinnamic and α -truxillic acids: New additions to an old story. *Cryst. Growth Des.* 5(6), p.2210-2217. <https://doi.org/10.1021/cg050160s>
9. V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K.B. Wagener. (1993) Single-crystal-to-single-crystal photodimerization of cinnamic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 115(22), p.10390-10391. <https://doi.org/10.1021/ja00075a077>
10. S.D.M. Allen, M.J. Almond, J.L. Bruneel, A. Gilbert, P. Hollins, J. Mascetti. (2000) The photodimerisation of trans-cinnamic acid and its derivatives: a study by vibrational microspectroscopy. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 56(12), p.2423-2430. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00294-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00294-8)
11. S. Chakrabarti, M. Gantait, T.N. Misra. (1990) Laser raman spectroscopic study of photoreaction dynamics in p-chloro cinnamic acid crystal. *Proc. Indian Acad. Sci.* 102(2), p.165-172. <https://doi.org/10.1007/BF02860154>
12. M. Bertmer, R.C. Nieuwendaal, A.B. Barnes, S.E. Hayes. (2006) Solid-state photodimerization kinetics of α -trans-cinnamic acid to α -truxillic acid studied via solid-state NMR. *J. Phys. Chem. B.* 110(12), p.6270-6273. <https://doi.org/10.1021/jp057417h>
13. G. Kaupp. (1992) Photodimerization of cinnamic acid in the solid state: New insights on application of atomic force microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31(5), p.592-595. <https://doi.org/10.1002/anie.199205921>
14. B. Ulambayar, B. Khongorzul, B. Chantsalnyam, U. Nergui, F.J. Stammler, J. Davaasambuu, T.E. Schrader. (2024) Using potassium bromide pellets and optical spectroscopy to assess the photodimerization of two trans-(trifluoromethyl)-cinnamic acid compounds. *Cryst. Eng. Comm.* 26 (3), p.4470-4477. <https://doi.org/10.1039/D4CE00205A>
15. C.F. Macrae. (2020) Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* 53(1), p.226-235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
16. Search Results-Access Structures. (n.d.). Retrieved September 19, 2024, from <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=2331642&DatabaseToSearch=Published>
17. H. Liu, R.M. Sullivan, J.C. Hanson, C.P. Grey, J.D. Martin. (2001) Kinetics and mechanism of the β - to α -CuAlCl₄ phase transition: A time-resolved ⁶³Cu MAS NMR and powder X-ray diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.* 123(31), p.7564-7573. <https://doi.org/10.1021/ja010688v>

Investigation of the solid-state [2+2] photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl) cinnamic acid via thermogravimetry

Ulbayar Bayasgalan¹, Soninkhuu Jargalmaa², Batchuluun Khongorzul^{1*}

¹Laboratory of Organic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

²Laboratory of Coal Chemistry and Technology, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: khongorzul_b@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-5953-3667](https://orcid.org/0000-0002-5953-3667)

Submitted: 25.09.2024

Reviewed: 13.11.2024

Accepted: 09.12.2024

Abstract: Compared to spectroscopic methods, thermal methods are rarely used to investigate the kinetics of the reactions in the solid state because temperature influences reaction rates and can trigger reverse reactions. However, if the photoreaction is thermally irreversible, it is possible to determine reaction kinetics via thermal methods effectively. In this work, we investigated the solid-state [2+2] photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl) cinnamic acid (a derivative of trans-cinnamic acid) using thermogravimetric analysis. The photodimerization product 4,4'-ditrifluoromethyl truxinic acid, containing a cyclobutane ring, decomposes at a higher temperature than the reactant trans-4-(trifluoromethyl) cinnamic acid, enabling the determination of conversion progress by thermogravimetric analysis. The photodimerization kinetics in the solid state was found to follow the JMAK model and the corresponding kinetic parameters were determined.

Keywords: *thermogravimetry, solid state, photochemistry, photodimerization*

© The Author(s). 2024 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: