

УДК 544.526.2;544.523;547.445;543.421/424/428

Фотовосстановление 9,10-фенантрехинона в присутствии диметакриловых олигомеров и их полимеров

© 2018 г. Н. А. Леньшина^а, М. Ю. Захарина^а, Р. С. Ковылин^а,
М. А. Батенькин^а, Т. И. Куликова^а, М. В. Арсеньев^а, С. А. Чесноков^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49

*E-mail: sch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

Спектрофотометрически определены эффективные константы скорости фотовосстановления (k_H) 9,10-фенантрехинона (ФХ) в присутствии диметакриловых мономеров (диметакрилаты этиленгликоля (ДМЭГ) и триэтиленгликоля (ТГМ-3)), олигокарбонатдиметакрилата (ОКМ-2)) и пористых полимеров на их основе. Величины k_H в присутствии ДМЭГ и ТГМ-3 в бензольных растворах и в среде мономеров в 2 раза больше, чем в присутствии ОКМ-2. Величины k_H для ФХ в порах полиДМЭГ, полиТГМ-3 и полиОКМ-2 приблизительно одинаковы и не зависят от размера пор (до сотен нанометров) и величины площади удельной поверхности.

Ключевые слова: фотовосстановление, 9,10-фенантрехинон, олигомер, метакрилат, пористый полимер

DOI: 10.1134/S0023119318050091

Пористые полимерные матрицы находят широкое применение при производстве сорбентов [1–3] и мембран [4], в микроэлектронике [5] и медицине [6], а также при создании катализаторов [7] и реагентов на полимерных носителях [8, 9], что предопределяет интерес к сравнительным исследованиям реакционной способности химических соединений в растворе и в поверхностном слое пор. Одной из задач современного материаловедения является создание материалов с локально измененными свойствами макрооднородного полимера (блока), в частности пористого полимера. Такую модификацию в мягких условиях можно осуществлять посредством фотохимических превращений под действием видимого света, а именно проведение реакций фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (Q) в присутствии доноров водорода (DH) с образованием реакционноспособных продуктов QH• и D• [10]. Ранее нами было продемонстрировано это на примере фотомодификации пленочных материалов [11], а также была исследована кинетика фотовосстановления одного и того же *o*-хинонового фрагмента, находящегося в составе: молекулы мономера, его линейного гомополимера и в привитом слое на поверхности пор пористого полимера (доноры водорода N,N-диметиланилины), при этом модификации подвергались хиноновые

фрагменты уже привитые к полимерной цепи, которые восстанавливаются до соответствующих пирокатехинов. Первично образующиеся при фотовосстановлении карбонильных соединений радикалы D• могут быть использованы для последующей модификации донора водорода посредством цепных радикальных процессов, в частности, если в качестве донора водорода используются полимерные материалы, то это может приводить к изменению их свойств (фотографтинг полимеров) [12, 13]. Ключевой стадией данного процесса является фотовосстановление полимером молекул карбонильных соединений. Обычно для этого используют бензофенон и его производные, а модификацию проводят под действием УФ-излучения. Представленная статья посвящена исследованию кинетики фотовосстановления 9,10-фенантрехинона (ФХ) в растворах и в среде диметакриловых мономеров и в порах толстых пористых полимеров, полученных на их основе под действием видимого света. В качестве мономеров использованы диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), олигокарбонатдиметакрилат (ОКМ-2). Структурные формулы ФХ и мономеров приведены на рис. 1.

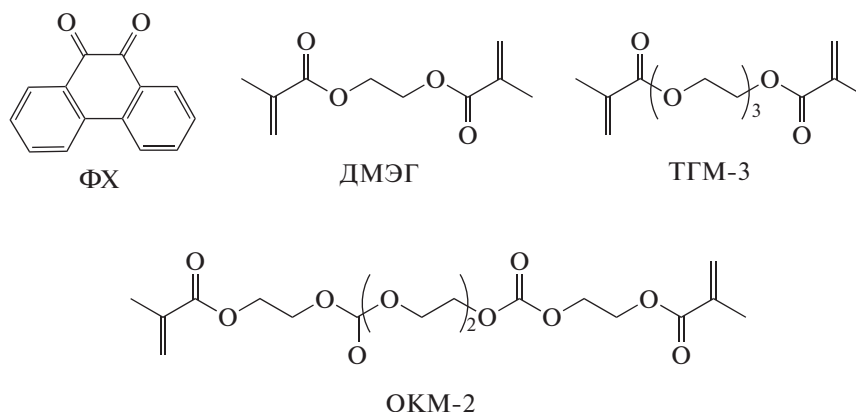


Рис. 1. Структурные формулы 9,10-фенантренхинона и диметакрилатов, использованных в работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметакрилат этиленгликоля ДМЭГ (“Aldrich”), диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-3 (“Aldrich”), α,ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленокси-карбонилокси) этиленоксиэтилена ОКМ-2 (“Репер-НН”) очищали по известным методикам. Образцы пористых полимерных блоков толщиной 2 мм на основе ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2 синтезировали фотополимеризацией композиций мономер–порообразователь по ранее описанным методикам [14, 15]. Растворители бензол и 1,2-дихлорбензол очищали по известным методикам [16].

Кинетику фотовосстановления ФХ исследовали спектрофотометрически по убыли полосы поглощения ФХ $\lambda_{\max} = 412$ нм в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 ЛОМО-Спектр. Для экспонирования использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством. Растворы ФХ в мономерах и смесях мономер–бензол экспонировали в спектрофотометрической кювете $l = 1.0$ см на расстоянии 6 см от фокусирующего устройства, освещённость 13 кЛк. Прозрачность пористых полимерных образцов достигалась пропитыванием их в иммерсионной жидкости, в качестве которой использовали смесь бензола и 1,2-дихлорбензола (60 об. % бензола и 40 об. % 1,2-дихлорбензола для полиТГМ-3 и полиДМЭГ; 90 об. % бензола и 10 об. % 1,2-дихлорбензола для полиОКМ-2). Для кинетических экспериментов пористые полимерные блоки толщиной 2 мм помещали в спектрофотометрическую кювету $l = 3$ мм, заполненную раствором ФХ в иммерсионной жидкости и после того, как образец становился прозрачным экспонировали как описано выше.

Поверхность полученных полимерных образцов анализировали методом АСМ на микроскопах “НТ-МДТ” Smena-A и Solver P47. Сканирование проводили в полуконтактном режиме. Диа-

пазон анализируемых масштабов при этом варьировался от сотен нанометров до микрон. Характерный средний размер неоднородностей полимерных структур находили из автокорреляционной функции пространственного распределения рельефа, полученного методом АСМ, как ширину функции автокорреляции.

Удельную площадь поверхности пористых полимеров ($S_{\text{уд}}$) определяли хроматографически по тепловой десорбции азота [17] на газометре ГХ-1 (Россия) в рамках метода БЭТ. В качестве эталона использовали коммерческий силихром С-80 с удельной поверхностью 80 м²/г. Эксперимент проводили не менее трех раз для каждого из трех различных значений относительных давлений азота в азотно-гелиевой смеси и вычисляли $S_{\text{уд}}$ для каждого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение видимым светом бензольных растворов 9,10-фенантренхинона и диметакрилатов приводит к изменению окраски растворов, связанному с реакцией фотовосстановления ФХ за счет отрыва атома водорода от молекулы мономера. Этот процесс лежит в основе инициирования фотополимеризации акриловых мономеров [18, 19]. В качестве типичного примера на рис. 2 приведены изменения спектральных характеристик раствора ФХ и ДМЭГ в бензоле при облучении их видимым светом. Видно, что убывание интенсивности полосы поглощения хинона в области 410 нм сопровождается ростом поглощения растворов в УФ области спектра, наблюдаются четкие изобестические точки при $\lambda = 360$ и 370 нм.

При фотовосстановлении 9,10-фенантренхинона, активным является низшее возбужденное триплетное состояние, в которое молекула хинона переходит из $S(\pi\pi^*)$ и $S(n\pi^*)$ состояний [20]. В электронном спектре поглощения 9,10-фенан-

тренхинона полосы, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам имеют максимумы при 410 нм ($\epsilon = 2200$ л моль⁻¹ см⁻¹, бензол) и 510 нм. Продуктами фотовосстановления ФХ являются соответствующие фенолэфиры и кетоны [21] имеющие слабую желтую окраску $\epsilon \sim 10$ л моль⁻¹ см⁻¹ на $\lambda = 410$ нм [22], что позволяет изучать кинетику его фотовосстановления спектрофотометрически по убыли полосы поглощения ФХ $\lambda_{\max} = 410$ нм.

Эксперименты показали, что во всех случаях кинетика реакции фотовосстановления ФХ в присутствии диметакрилатов в бензольных растворах и в среде мономеров описывается кинетическим уравнением первого порядка. Полученные значения эффективных констант скорости фотовосстановления ФХ (k_H) приведены в табл. 1. Величина константы скорости фотовосстановления ФХ в бензоле равна 0.2×10^{-3} с⁻¹.

Из таблицы видно, что при фотовосстановлении ФХ в бензольном растворе каждого диметакрилата с ростом концентрации мономера значение k_H увеличивается и стремится к k_H в среде мономера. При этом в присутствии ТГМ-3 величина k_H в растворе уже при 500-кратном мольном избытке мономера (№ 8) становится такой же, как и в среде мономера (№ 10). В растворах ДМЭГ и ОКМ-2 этого не наблюдается и при 1000-кратном избытке мономеров (№ 3 и 16). Сравнение данных для однотипных по природе олигомерного блока мономеров ДМЭГ и ТГМ-3 показывает следующее. При соотношении [ФХ] : [мономер] = 1 : 10 k_H в присутствии ТГМ-3 приблизительно в 3 раза больше, чем в присутствии ДМЭГ (с учетом k_H в бензоле) (№ 1 и 5). С увеличением концентрации мономеров различие величин k_H уменьшается и полностью исчезает при проведении реакции в среде мономера (№ 4 и 10). Можно полагать, что при низких концентрациях мономеров величина k_H определяется числом атомов водорода в молекулах мономеров – доноров водорода: в молекуле ТГМ-3 имеется 12 атомов водорода, в молекуле ДМЭГ – 4 атома. В расчет берутся только атомы водорода –O–CH₂–фрагментов, как наиболее реакционноспособные [23]. Аналогичные закономерности наблюдаются при фотовосстановлении ФХ в присутствии ДМЭГ и ТГМ-3 (молярное соотношение 1 : 50) в вакууме [19] и при фотовосстановлении ФХ в присутствии полиметилбензолов [22]. С увеличением концентрации мономеров трехкратная разница в числе атомов водорода между ДМЭГ и ТГМ-3 нивелируется и величины k_H в среде мономеров становятся одинаковыми.

По сравнению с ДМЭГ и ТГМ-3 фотовосстановление ФХ в присутствии ОКМ-2 идет медленнее, хотя в молекуле ОКМ-2 имеется 16 атомов водорода в –O–CH₂–фрагментах. Причиной та-

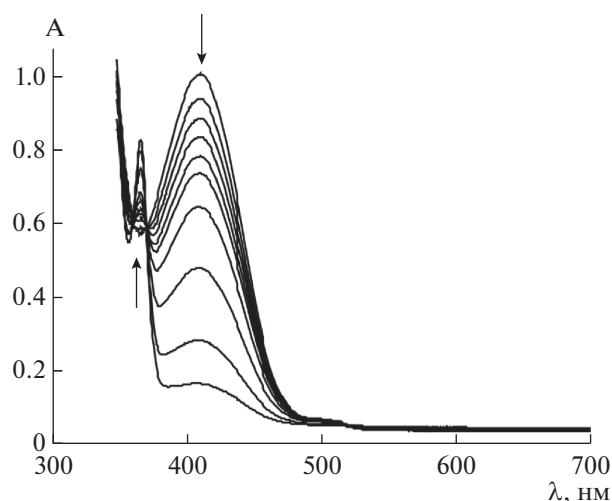


Рис. 2. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении раствора ФХ (6.8×10^{-4} моль/л) и ДМЭГ (6.8×10^{-1} моль/л) в бензоле; время облучения (спектры сверху вниз, с): 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 120, 200, 290; видимый свет, воздух, 298 К.

кого аномального поведения ОКМ-2 может быть образование молекулами ОКМ-2 относительно устойчивых ассоциатов [24, 25], например, за счет водородных связей между атомами кислорода карбонатных групп одной молекулы и метилено-

Таблица 1. Влияние содержания ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2 в бензоле на кинетику фотовосстановления 9,10-фенантренина (6.8×10^{-4} моль/л) и величины k_H при фотовосстановлении 9,10-фенантренина в чистых мономерных

№	Мономер	[ФХ] : [мономер]	$k_H \times 10^3$ с ⁻¹
1	ДМЭГ	1 : 10	0.45
2		1 : 500	2.5
3		1 : 1000	2.7
4		В мономере	4.2
5	ТГМ-3	1 : 10	1.3
6		1 : 100	2.5
7		1 : 250	3.1
8		1 : 500	4.2
9	ОКМ-2	1 : 1000	3.8
10		В мономере	4.0
11		1 : 10	0.4
12		1 : 50	0.55
13		1 : 100	0.85
14		1 : 250	1.2
15		1 : 500	1.5
16		1 : 1000	1.7
17		В мономере	2.2

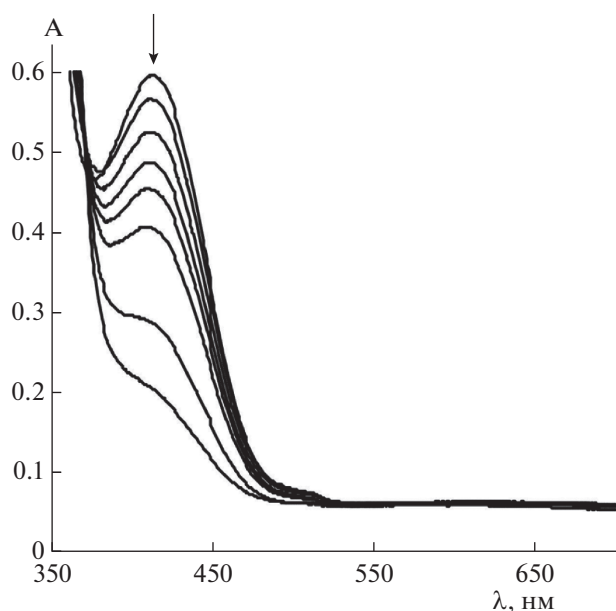


Рис. 3. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении пористого образца полиДМЭГ (толщина 2 мм) в растворе 9,10-фенантренина в смеси бензол (60 об. %) – 1,2-дихлорбензол (40 об. %), время облучения (спектры сверху вниз, с): 0, 30, 60, 90, 120, 240, 540, 1140; видимый свет, воздух, 298 К.

выми фрагментами другой. Это должно приводить к уменьшению числа $-\text{CH}_2-$ фрагментов доступных для атаки фотовозбужденной молекулой ФХ и, соответственно, к снижению k_H .

Облучение видимым светом пористых полимерных образцов, пропитанных раствором ФХ в иммерсионной жидкости (смесь бензола и 1,2-дихлорбензола) приводит к обесцвечиванию образцов. На рис. 3 приведены изменения спектральных характеристик при облучении видимым светом образца пористого полиДМЭГ толщиной 2 мм, пропитанного раствором ФХ в смеси бен-

Таблица 2. Характеристики пористых матриц – интервал размеров пор d , удельная площадь поверхности пор $S_{\text{уд}}$, сорбция пористыми полимерами иммерсионной жидкости N – и величины k_H фотовосстановления ФХ в пористых полимерах пропитанных иммерсионной жидкостью

№	Пористая матрица	d , нм	S , м ² /г	$k_H \times 10^3 \text{ с}^{-1}$
1	ПолиДМЭГ	30–100	250	1.1
2	ПолиТГМ-3	30–150	75	1.3
3	ПолиТГМ-3	50–200	70	1.1
4	ПолиДМЭГ	150–400	65	1.0
5	ПолиОКМ-2	200–500	41	1.2
6	ПолиДМЭГ	50–300	38	1.1
7	ПолиОКМ-2	100–300	24	1.4

зол–1,2-дихлорбензол. В этом эксперименте (в отличие от растворов ФХ и мономеров в бензоле) донором водорода для фотовозбужденной молекулы ФХ выступает сетчатый полимер поверхности пор. Изменение концентрации ФХ во времени при облучении пористого полимера также описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Для определения влияния на k_H природы полимерной цепи и характеристик пористых полимеров использованы различные пористые полимерные матрицы, синтезированные из ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2. При этом размер пор варьировался в диапазоне от десятков до сотен нанометров. Характерные АСМ изображения поверхностей исследуемых пористых полимерных блоков рассмотрены на примере образцов полиДМЭГ (рис. 4).

В табл. 2 приведены некоторые характеристики пористых полимеров полученных из ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2 и величины k_H (при фотовосстановлении ФХ в 1,2-дихлорбензоле $k_H = 0.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Из приведенных данных видно, что k_H не зависит от природы мономерного звена полимера стенки поры. В порах из полиДМЭГ $k_H = 1.1, 1.0$ и $1.1 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ (образцы 1, 4 и 6); в порах из полиТГМ-3 $k_H = 1.6$ и $1.1 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ (образцы 2 и 3); в порах из полиОКМ-2 $k_H = 1.2$ и $1.4 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ (образцы 5 и 7). Это свидетельствует о том, что, в отличие от жидких мономеров и их растворов, на поверхности пор доступность $-\text{CH}_2-$ фрагментов всех трех мономеров одинакова. Также из данных табл. 2 следует, что увеличение размера пор от десятков до сотен нанометров и соответствующее уменьшение на порядок удельной площади поверхности пор с 250 до 24 м²/г практически не оказывает влияния на величину k_H . Причиной наблюдаемого эффекта может быть следующее. Время жизни возбужденного триплетного состояния ФХ $\tau \sim 5 \times 10^{-4} \text{ с}$ [20]. За это время молекула должна успеть встретиться с молекулой донора водорода и прореагировать с ней. Среднее смещение молекулы 9,10-фенантренина Δ за время τ можно оценить из уравнения Эйнштейна–Смолуховского:

$$\Delta = (2D\tau)^{0.5},$$

где D – коэффициент диффузии молекулы хинона в растворителе. Если для 9,10-фенантренина принять $D = 1.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (согласно [26] при $T = 288 \text{ К}$ в бензоле для дибромнафталина $D = 1.25 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, для нафталина – $1.19 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, для хинона – $1.68 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; при $T = 281 \text{ К}$ для фенантрена $D = 0.95 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), то $\Delta = 1200 \text{ нм}$. Это означает, что в порах размером $\sim 100 \text{ нм}$ все фотовозбужденные молекулы ФХ за время жизни возбужденного состояния успевают достичь стен-

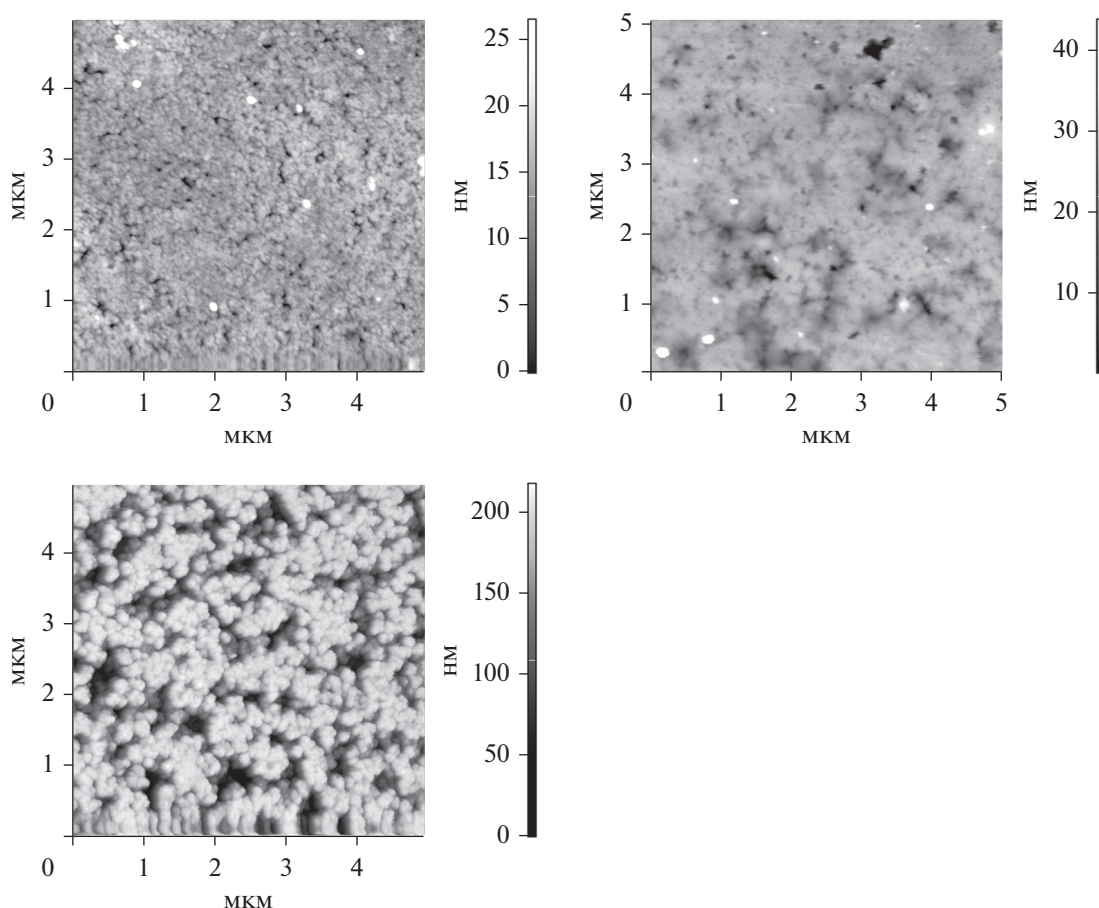


Рис. 4. АСМ изображения поверхностей пористых блоков из полиДМЭГ с различным размером пор: а — однородная пористая структура с порами размером от 30 до 100 нм; б — на поверхности наблюдаются отдельные поры размером 50–300 нм; в — однородная пористая структура, при этом минимальный размер пор не превышает 150 нм, размер самых крупных пор равен 400 нм.

ки поры и вступить в реакцию фотовосстановления. Соответственно, влияния размера пор в интервале от десятков до сотен нанометров на кинетику фотовосстановления ФХ быть не должно, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, диметакриловые мономеры ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и пористые полимеры на их основе являются донорами водорода для фотовозбужденной молекулы 9,10-фенантрехинона. Эффективная константа скорости фотовосстановления 9,10-фенантрехинона в порах в 2–4 раза меньше, чем в среде мономеров. В исследованном ряду пористых полимеров она не зависит от природы мономера и остается постоянной при изменении размера пор десятков до сотен нанометров, что может быть использовано для осуществления постмодификации пористого полимера методом фотографтинга.

При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” (г. Нижний Новгород).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№17-73-10456).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Urban J., Jandera P. // Anal. Bioanal. Chem. 2013. V. 405. I. 7. P. 2123.
2. Tetala K.K. R., van Beek T.A. // J. Sep. Sci. 2010. V. 33. I. 3. P. 422.
3. Namera A., Saito T. // Trends in Analytical Chemistry. 2013. V. 45. P. 182.
4. Wang Y., Tao S., An Y. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 1701.
5. Eslava S., Zhang L., Esconjauregui S., Yang J., Vans-treels K., Baklanov M., Saiz E. // Chem. Mater. 2013. V. 25. I. 1. P. 27.
6. Kang Q.-S., Shen X.-F., Hu N.-N., Hu M.-J., Liao H., Wang H.-Z., He Z.-K., Huang W.-H. // Analyst. 2013. V. 138. P. 2613.
7. Svec F., Frechet J. M. J. // Science. 1996. V. 273. I. 5272. P. 205.

8. Zhang P., Weng Z., Guo J., Wang C. // Chem. Mater. 2011. V. 23. I. 23. P. 5243.
9. Han W., Xin Y., Hasegawa U., Uyama H. // Polymer Degradation and Stability. 2014. V. 109. P. 362.
10. Peters K.S., Cashin A., Timbers P. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 107.
11. Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Абакумов Г.А. // Химия Высоких Энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 224.
12. Deng J., Wang L., Liu L., Yang W. // Progress in Polymer Science. 2009. V. 34. P. 156.
13. Zhou T., Zhu Y., Li X., Liu X., Yeung K.W.K., Wu S., Wang X., Cui Z., Yang X., Chu P.K. // Progress in Materials Science. 2016. 83. P. 191.
14. Батенькин М.А., Конев А.Н., Менсов С.Н., Чесноков С.А. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2011. Т. 53. № 7. С. 1033.
15. Chesnokov S.A., Arsenyev M.V., Kovylin R.S., Lenshina N.A., Baten'kin M.A., Poddel'sky A. I., Abakumov G.A. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. I. 2. P. 3553.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
17. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press: London, 1967.
18. Chesnokov S.A., Zakharina M.Yu., Shaplov A.S., Chechet Y.V., Lozinskaya E.I., Mel'nik O.A., Vygodskii Y.S., Abakumov G.A. // Polym. Int. 2008. V. 57. V. 3. P. 538.
19. Chesnokov S.A., Zakharina M.Yu., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Abakumov G.A., Vidal F., Vygodskii Ya.S. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2010. V. 48. I. 11. P. 2388.
20. Шигорин Д.Н., Тушишвили Л.Ш., Щеглова А.А., Докучинин Н.С. // Ж. физ. химии. 1971. Т. 45. № 3. С. 511.
21. Maruyama K., Shindo H., Maruyama T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 585.
22. Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Лопатин М.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Известия АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 11. С. 2381.
23. Shonberg A. // Preparative organische photochemie / Berlin – Gottingen – Heidelberg: Springer – Verlag, 1958.
24. Захарина М.Ю., Федосеев В.Б., Чечет Ю.В., Чесноков С.А., Шаплов А.С. // Высокомол. соединения. Серия Б. 2017. Т. 59. № 6. С. 424.
25. Мунихес В.М., Кузьмин С.И., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомол. соединения. Серия А. 1978. Т. 20. № 4. С. 810.
26. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. // Физические величины / Под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.