
УДК 773.92

М. І. КУНАВІН, Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

**СПОЛУКИ, ЩО МІСТЯТЬ
КАРБОНІЛЬНІ ГРУПИ,
ЯК ІНІЦІАТОРИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

Фотополімеризуючі композиції (ФПК) складаються з твердих і рідких мономерних, олігомерних або мономерно-полімерних сумішей з добавкою фотоініціаторів, найчастіше зі сполук, що містять карбонільні групи. Названі компоненти застосовують у певних співвідношеннях, а їх відбір здійснюють в основному дослідним шляхом.

Ми поставили собі за мету виявити зв'язок між електронною будовою сполук, що містять карбонільні групи, та їх фотоініціюючими властивостями в ФПК, а також між структурою цих сполук і механізмом утворення радикалів під дією актинічного випромінювання.

Радикали з фотоініціаторів ФПК утворюються внаслідок внутрішньомолекулярного розщеплення ініціатора або в результаті міжмолекулярного відриву атома водню від Н-донора (у ФПК від мономеру чи олігомеру).

Серед сполук, що містять карбонільні групи, фотоініціюючі властивості притаманні менше сполукам, які характеризуються найнижчими S_1 або T_1 рівнями $n\pi$ -типу (сполуки 1-го та 2-го типів [4]).

Слід відзначити, що існують суттєві відмінності в реакціях $n\pi^*$ і $\pi\pi^*$ -станів, і це зумовлює визначаючий вплив на фотохімічні перетворення. Збудження сполук, що містять карбонільні групи, у $n\pi$ -стані супроводжується переходом електрона неподіленої пари кисню на π -орбіту карбонільної групи. При цьому на вуглеці карбонільної групи утворюється надлишкова електронна густина, а на кисні — додатний заряд. Наприклад, $\pi^* \leftarrow n$ -перехід у формальдегіді викликає переміщення заряду, що дорівнює 0,64 е [3].

Важливою особливістю електронного розподілу в стані $\pi\pi^*$ -сполук, що містять карбонільні групи, є присутність неспареного електрона на атомі кисню. Це робить сполуки, що містять карбонільні групи, з низькими $\pi\pi^*$ -станами багато в чому подібними до алкоксильних радикалів, які також містять неспарені електрони на орбіталі атома кисню. Тому первинні стадії багатьох фотохімічних реакцій $\pi\pi^*$ -станів сполук, що містять карбонільні групи, подібні на реакції алкоксильних радикалів [1]. Основними з цих фотореакцій для сполук, що містять карбонільні групи, є α -розрив як наслідок надлишку електронної густини на вуглеці карбонільної групи, що відповідає утворенню радикалів шляхом внутрішньомолекулярного фоторозщеплення, або відрив атома водню від мономеру, який є наслідком виникнення додатного заряду на атомі кисню карбонільної групи. Слід відзначити, що в останньому випадку наявний двостадійний процес: спочатку додатно заряджений атом кисню карбонільної групи відриває від молекул мономеру електрон, а потім — протон.

Сполуки, що містять карбонільні групи, які мають найнижчі стани $\pi\pi^*$ -типу (сполуки 4-го і 5-го типу) не підвладні значним фотоперетворенням, оскільки в них немає переносу заряду в карбонільній групі з кисню на вуглець [4]. Унаслідок цього кетон Міхлера, для якого характерні найнижчі збуджені стани $\pi\pi^*$ -типу й інтенсивна смуга поглинання в області 370 нм, не має фотоініціюючих властивостей у ФПК.

Сполуки третього типу [4] з найнижчими збудженими $S_{\pi\pi^*}$ і $T_{\pi\pi^*}$ станами також не викликають значних фотоперетворень, оскільки в них основним процесом дезактивації $S_{\pi\pi^*}$ -станів, що конкурують у внутрішньомолекулярними розщепленнями і приєднанням атома водню, є інтеркомбінаційна конверсія в $T_{\pi\pi^*}$ -стан.

У працях [4, 5] зроблено спробу знайти зв'язок між електронною будовою сполук, що містять карбонільні групи, та механізмом їх первинних фотореакцій.

Однак більш імовірно, що здатність сполук, які містять карбонільні групи, фотоініціювати полімеризацію ФПК за механізмом фоторозщеплення або відриву атома від мономеру (олігомеру) пов'язана передусім з їхньою структурою, а не тільки з електронною будовою.

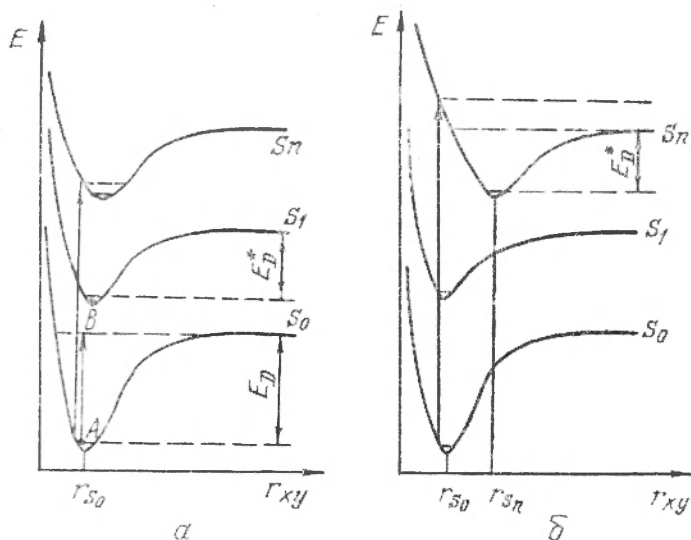
Діарилкетони, хінони й акриальдегіди не мають значного внутрішньомолекулярного розщеплення. Вони ініціюють фотополімеризацію ФПК лише за рахунок міжмолекулярного відриву атома водню. Ця реакція відбувається в основному через триплетний $\pi\pi^*$ -стан.

Для того щоб викликати розрив зв'язку, енергія електронного збудження повинна перетворюватись у коливну енергію, локалізовану в основному на зв'язку, що розкривається в первинному фотохімічному процесі. Розрив зв'язку може здійснюватися при підведенні до нього енергії дисоціації E_D (див. рисунок).

Для кожного збудженого стану існує своя енергія дисоціації E_D^* . Дисоціація основного стану (криві S_0) є чисто терміч-

ною реакцією (термічна дисоціація); для цих кривих характерне досягнення границі збіжності тільки за рахунок збудження коливних рівнів (процес $A \rightarrow B$). При цьому необхідна коливна енергія відповідає енергії зв'язку E_D (енергія дисоціації зв'язку). У таблиці наведені енергії дисоціації для деяких зв'язків.

Поглинання молекулою енергії кванта УФ світла, яка набагато перевищує енергію зв'язку цієї молекули, здебільшого не приводить до її розриву. При цьому молекула переходить



Криві Морзе для стійких (а) і нестійких (б) молекул в стані S_n .

в електронно-збуджений стан, для якого характерна своя енергія дисоціації. Збудження в цей стан молекул, що мають у збудженому S_n -стані більшу рівноважну міжмолекулярну відстань r_{S_n} , ніж r_{S_0} , може привести до створення коливної енергії, достатньої для розриву зв'язку. Аліфатичні альдегіди та кетони, що мають хоча б один аліфатичний радикал, у $n\pi^*$ -

стані здатні не тільки відривати атом водню від розчинника, але й піддаватися α -розриву. Цьому сприяють дві обставини. По-перше, для більшості з названих сполук енергія $n\pi^*$ -стану перевищує енергії дисоціації —C—C— зв'язку. По-друге, відомо, що такі (не жорсткі) молекули мають досить низький квантовий вихід люмінесценції, що зумовлено високою швидкістю переходу енергії електроннозбуджених станів у коливну. Наприклад, у розчинах при кімнатній температурі фо-

Енергія дисоціації деяких зв'язків

Зв'язок	Енергія	
	ккал/моль	см ⁻¹
O—H	110,2	39300
C—C	58,6	20600
C—O	70,0	24500
C—H	87,3	30600
C=C	100	35100
C=O	142—152	52300—53300

торозрив —C—C— зв'язку має значний квантовий вихід для ефі-



рів бензоїну арил-трет-бутилкетонів, трет-бутилкетонів і бензилкетонів.

Знаючи механізм утворення радикалів сполук, що містять карбонільні групи — ініціаторів фотополімеризації — при фотоактичному випромінюванні, можна вести цілеспрямований синтез сполук, які мають підвищений квантовий вихід утворення радикалів у ФПК.

Як уже зазначалось, для сполук, що містять карбонільні групи і які фотоініціюють полімеризацію ФПК за механізмом міжмолекулярного відриву атома водню від мономеру (олігомеру), первинною стадією фотореакції є міжмолекулярний перенос електрона на кисню карбонільної групи. Швидкість цього процесу можна збільшити введенням у молекулу електрона акцепторних замісників, які зменшуватимуть електронну густину на карбонільній групі. При цьому в збудженому $\pi\pi^*$ -стані зростатиме значення додатного заряду на кисню карбонільної групи, що повинно привести до збільшення швидкості міжмолекулярного переносу електрона.

Можна уявити, що підвищити швидкість утворення радикалів для фотоініціаторів, які «працюють» за механізмом α -розщеплення, можна, збільшивши електронну густину на карбонільній групі шляхом введення в молекулу електродонорних замісників. При цьому в збудженому стані зростатиме електронна густина на карбонільній групі, що повинно сприяти збільшенню швидкості α -розщеплення фотоініціатора. Підтверджує це збільшення фотоініціюючої здатності в ФПК метилового й етилового ефірів бензоїну порівняно з бензоїном.

1. Балтрон Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978. 2. Лазаренко Э. Т. Фотохимическое формирование печатных форм. Львов, 1984. 3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. 4. Нурмухамедов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М., 1971. 5. Рейтов О. А. Теоретические проблемы органической химии. М., 1956.

Стаття надійшла до редколегії 05. 04. 86