

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи



ЖИГАНШИНА ЭЛЬНАРА РИНАТОВНА

**ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
o-БЕНЗОХИНОНАМИ И α,α -БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНАМИ.
ПРИМЕНЕНИЕ В СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ**

1.4.7. – Высокмолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, **Чесноков Сергей Артурович**

кандидат химических наук, **Арсеньев Максим Вячеславович**

Нижний Новгород – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Одно- и двухфотонное поглощение света органическими соединениями.....	10
1.2. Стереолитографический синтез 3D-объектов.....	14
1.2.1. Лазерная и проекторная стереолитография.....	14
1.2.2. Нанолитография.....	16
1.2.3. Способы уменьшения размеров элементов 3D-нанообъектов.....	19
1.3. Фотоиницирование радикальной полимеризации.....	22
1.3.1. Фотоинициаторы I типа.....	22
1.3.2. Фотоинициаторы II типа.....	23
1.4. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в присутствии доноров водорода.....	26
1.4.1. Механизм фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.....	26
1.4.2. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.....	30
1.4.3. Продукты реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.....	33
1.5. Инициаторы одно- и двухфотонной фотополимеризации.....	35
1.5.1. Фотоиницирование полимеризации системой « <i>o</i> -бензохинон-амин».....	35
1.5.2. Олигомерные фотоинициаторы.....	38
1.5.3. Ингибирование радикальной фотополимеризации кислородом.....	40
1.5.4. Двухфотонные фотоинициаторы II типа.....	43
1.5.5. Фотоиницирование полимеризации бис(арилиден)кетоновыми красителями.....	44
1.6. Методы синтеза полифункциональных фотоинициаторов.....	50
1.6.1. Синтез бис- <i>o</i> -бензохинонов с использованием пространственно-экранированных пирокатехинов и <i>o</i> -бензохинонов.....	50
1.6.2. Синтез хинон-метакрилатов.....	54
1.6.3. Методы формирования протяженных π -систем. Полифункциональные двухфотонные фотоинициаторы.....	55
Заключение по литературному обзору.....	58

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	59
2.1. Полифункциональные фотоинициаторы на основе пространственно-экранированных <i>o</i> -бензохинонов.....	59
2.1.1. Синтез полифункциональных <i>o</i> -бензохинонов. Реакция трансэтерификации.....	59
2.1.2. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы бис- <i>o</i> -бензохинон – амин.....	68
2.1.3. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы (мет)акрилатсодержащий <i>o</i> -бензохинон – амин.....	79
2.1.4. Фотополимеризация спиртосодержащих ФПК на основе диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы полифункциональный <i>o</i> -бензохинон – амин.....	81
2.1.5. Термосополимеризация и миграционные характеристики (мет)акрилатсодержащих <i>o</i> -бензохинонов.....	85
2.1.6. Стабильность фотополимеризующихся композиций.....	86
2.1.7. Масочная стереолитография.....	89
2.2. Полифункциональные фотоинициаторы на основе бисарилиденциклопентанона.....	100
2.2.1. Синтез полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов.....	100
2.2.2. Электрохимические и фотофизические характеристики 48 , 51 и 53	103
2.2.3. Однофотонная фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии МВАС и красителей 48 , 51 и 53	108
2.2.4. Двухфотонная фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии МВАС , 48 , 51 и 53	110
2.2.5. Изготовленные 3D-микроструктур с помощью двухфотонной фотополимеризации с использованием композиции К6.....	112
2.2.6. Миграционные характеристики фотоинициаторов МВАС и 53 и биосовместимость полимеров на их основе.....	116
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	121
ВЫВОДЫ.....	141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Широкое использование метода фотоиницируемой радикальной полимеризации связано с возможностью проведения процессов при температуре окружающей среды и в отсутствие растворителя, временной и пространственный контроль над прохождением реакции. Одним из высокотехнологичных применений жидких фотополимеризующихся композиций (ФПК), основным компонентом которых являются олигоэфир(мет)акрилаты, является стереолитография. Формировать трехмерный объект заданной геометрии можно либо путем последовательного соединения между собой отверждаемых полимерных слоев методом однофотонной полимеризации (минимальный диаметр луча фотоиницирующего лазера ~ 70 мкм), либо нанолитографией в объеме композиции методом двухфотонной полимеризации (минимальная ширина линии без применения фотоуправляемого ингибирования ~ 140 нм). В обоих случаях механизм полимеризации является одинаковым, однако различается механизм возбуждения молекулы фотоинициатора за счёт поглощения либо одного фотона, либо двух фотонов с вдвое большей длиной волны. Очевидно, что огромную роль в точном построении модели и выбора метода полимеризации играют фотоинициаторы. К ним существует ряд требований: 1) высокая иницирующая способность; 2) растворимость в мономере; 3) стабильность в ФПК; 4) низкая чувствительность к ингибированию полимеризации кислородом; 5) отсутствие запаха и токсичности и 6) низкая миграция инициатора и продуктов его превращений в ФПК и в конечном полимере. В случае традиционных мономерных (низкомолекулярных) фотоинициаторов обычно соблюдаются первые три требования, однако для снижения ингибирующего эффекта кислорода, токсичности и миграционных характеристик инициатора необходимо использовать полифункциональные фотоинициаторы большой молекулярной массы. Также для уменьшения токсичности фотоинициаторов, остающихся в полимере, и для увеличения разрешения в двухфотонной фотополимеризации необходимо создание фотоинициаторов, имеющих в своем составе две или более хромофорные группы, способные к генерированию иницирующих радикалов и/или дополнительно содержащие другие функциональные группы (например, (мет)акрилатные), способные к последующему химическому взаимодействию (например, (со)полимеризации). Обеспечить чувствительность композиций к подходящему иницирующему излучению

(видимое излучение для однофотонной полимеризации и ИК-излучение для двухфотонной полимеризации ~ 800 нм (фемтосекундный Ti-сапфировый лазер)) могут фотоинициирующие системы на основе *o*-бензохинонов и красителей ряда α,α -бис(арилиден)циклоалканонов, соответственно. Возможность варьирования функциональных групп (в том числе полимеризационноспособных) на периферии структуры данных соединений позволяет модифицировать практически важные свойства ФПК на их основе. На основании выше изложенного была сформулирована цель данной диссертационной работы.

Цель работы. Синтез новых полифункциональных фотоинициаторов радикальной полимеризации на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и исследование фотоинициируемой ими полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов в применении к стереолитографическому синтезу 3D-объектов методами одно- и двухфотонной полимеризации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза новых полифункциональных фотоинициаторов *o*-бензохинонового ряда, изучение их физико-химических свойств;
2. Изучение реакционной способности полифункциональных *o*-бензохинонов в реакциях фотовосстановления и фотоиницирования полимеризации диметакрилата ОКМ-2 под действием видимого излучения в инертной атмосфере и на воздухе;
3. Подбор фотополимеризующихся композиций на основе полифункциональных *o*-бензохинонов и режимов стереолитографического синтеза 3D-объектов из «толстых» слоёв; создание тестовых 3D-моделей, определение их геометрических параметров;
4. Разработка методов синтеза новых полифункциональных красителей ряда α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, содержащих метакрилатные фрагменты, изучение их физико-химических и фотофизических свойств;
5. Исследование одно- и двухфотонной фотополимеризации в присутствии полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов;
6. Изучение миграционных свойств инициатора в полимерах и биосовместимости полимеров на основе полифункционального α,α -бис(арилиден)циклопентанона.

Объекты исследования. Пространственно-экранированные моно- и бис-*o*-бензохиноны; (мет)акрилатсодержащие *o*-бензохиноны; α,α -бис(арилиден)циклопентаноны, содержащие метакрилатные фрагменты; третичные

амины (*n*-замещённые *N,N*-диметиланилины (*n*-Х-ДМА), *N,N*-диметилциклогексиламин (ДМЦГА), *N,N*-диметилэтанолламин (ДМЭА)); олигокарбонатдиметакрилат (ОКМ-2); триакрилат пентаэритритола (ПЭТА); 1-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Показана возможность использования 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехина в реакции трансэтерификации с двухатомными и (мет)акрилатсодержащими спиртами (реакция трансэтерификации) для получения полифункциональных пространственно-экранированных пирокатехинов. Синтезированы новые эффективные полифункциональные фотоинициаторы - бис-*о*-бензохиноны и *о*-хинон(мет)акрилаты, производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.
2. Показано уменьшение ингибирующего действия кислорода на фотополимеризацию олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 в присутствии синтезированных полифункциональных фотоинициаторов.
3. Продемонстрированы преимущества использования фотоинициирующих систем на основе олигомерных бис-*о*-бензохинонов (высокая стабильность и реакционная способность) для стереолитографического синтеза 3D-объектов из толстых полимерных слоёв ФПК на основе ОКМ-2.
4. Для DLW-нанолиитографии предложены новые высокоэффективные фотоинициаторы двухфотонной фотополимеризации на основе метакрилатсодержащие красители ряда α,α -бис(арилиден)циклопентанона. Продемонстрировано получение объектов с линейными размерами элемента 70 нм, а также показано снижение миграции инициаторов данного ряда и формирование биосовместимых полимерных образцов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенные методики синтеза и полученные полифункциональные соединения внесут существенный вклад в развитие химии фотоинициаторов для процессов свободно-радикальной полимеризации, а также химии лигандов координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты исследований по одно- и двухфотонной фотополимеризации позволят разработать фотополимеризующиеся композиции для стереолитографического синтеза объектов как из «толстых» слоев композиции, так и 3D-наноструктур методом DLW-нанолиитографии.

Методология и методы исследования. Кинетика фотополимеризации ОКМ-2 исследовалась методами термографии и FTIR-спектроскопии. Миграционные свойства

инициаторов исследовали методом электронной спектроскопии поглощения. Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной диссертации методикам. Для определения структуры, а также физико-химических и фотофизических характеристик полученных соединений применяли методы ИК-, и ЯМР-спектроскопий, УФ-спектроскопии поглощения и испускания, элементного и рентгеноструктурного анализа, Z-сканирования. Электрохимические характеристики соединений определяли методом цикловольтамперометрии. Для исследования кинетики реакции трансэтерификации применяли метод ЯМР-спектроскопии, кинетика реакции фотовосстановления исследовалась методом УФ-спектроскопии. Для создания 3D-моделей использовали метод DLP-стереолитографии; для создания 3D-микро- и наноструктур – метод DLW-литографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по синтезу полифункциональных фотоинициаторов на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, их физико-химическим и фотофизическим свойствам и кинетике реакции фотовосстановления синтезированных фотоинициаторов.
2. Экспериментальные данные о кинетике фотополимеризации диметакрилата ОКМ-2, инициируемой системой полифункциональный *o*-бензохинон – третичный амин при различных условиях проведения процесса.
3. Экспериментальные данные о создании тестовых 3D-моделей методом DLP-стереолитографии, определении их геометрических характеристик.
4. Экспериментальные данные о кинетике процессов одно- и двухфотонной фотополимеризации триакрилата ПЭТА в присутствии ряда метакрилатсодержащих α,α -бис(арилиден)циклопентаноновых красителей. Экспериментальные данные по размерам элементов 3D-структур, полученных методом DLW-нанолиитографии.
5. Экспериментальные данные миграционных характеристик и биосовместимости полимеров на основе тетраметакрилатного α,α -бис(арилиден)циклопентанона.

Личный вклад автора. Автор принимал участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, обработку и интерпретацию полученных результатов, формулирование выводов по результатам работы и их обобщение в виде научных статей и тезисов

докладов. Рентгеноструктурные эксперименты проведены группой д.х.н. Фукина Г. К., ИК спектры записаны д.х.н. Кузнецовой О. В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н. М., ЯМР спектры записаны лично автором, а также к.х.н. Шавыриным А. С. и асп. Беликовым А. А., элементный анализ - к.х.н. Новиковой О. В. Эксперименты по DLP-стереолитографии проведены совместно с к.х.н. Коневым А. Н. Все выше перечисленные - сотрудники ИМХ РАН. Исследования двухфотонной 3D-наноитографии проведены совместно с группой д.ф.-м.н. Витухновского А. Г. (МФТИ, ФИАН РАН). Исследования биосовместимости полимеров проведены к.м.н. Алейник Д. Я. и к.б.н. Егорихиной М. Н. (ПИМУ Минздрава России). Автор выражает искреннюю благодарность всем людям, принимавшим участие в работе и обсуждении результатов, особенно д.х.н. Чеснокову Сергею Артуровичу и к.х.н. Арсеньеву Максиму Вячеславовичу.

Степень достоверности и апробации результатов. Результаты исследований представлены на международных, всероссийских и региональных конференциях: XXIII и XXIV Нижегородские сессии молодых ученых (Н. Новгород, 2018 г. (диплом за высокий уровень доклада), 2019 г. (диплом отделения Академии информатизации образования по Нижегородской области), 2021 г. (диплом II степени)); Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science” (Санкт-Петербург, 2018 и 2019 г.); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Москва, 2019 г.); кластер международных конференций «Актуальные проблемы современной химии» - XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Н. Новгород, 2019 г.); XVI и XVII Международные научно-практические конференции «Новые композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2020 и 2021 г.); XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Н. Новгород, 2021 г.); V открытый конкурс научных работ молодых нижегородских ученых в области физики, химии и технологии наноструктур и элементов наноэлектроники (диплом III степени).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях, опубликованных в журналах European Polymer Journal, Mendeleev Communications, Координационная химия, Key Engineering Materials и Химия высоких энергий, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации. Диссертация включает введение, литературный обзор по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (181 наименование). Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 38 схем и 53 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» и паспорту специальности 1.4.3. – «Органическая химия» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений» и п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза органических соединений».

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90263) и Российского научного фонда (проект № 19-73-10173).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Процесс фотополимеризации основан на использовании энергии светового излучения для генерации иницирующих радикалов, и включает в себя, помимо первичной фотохимической реакции, две последующие темновые реакции. Средняя скорость полимеризации и предельная конверсия зависят от реакционной способности мономера или олигомера, а также макрорадикалов, образованных ими. Однако, образование иницирующих радикалов является скоростьюопределяющей стадией процесса и обусловлено химической природой фотоинициатора, а именно тем, как вещество взаимодействует со светом и в какой области спектра оно поглощает. Последние определяют уровень светочувствительности полимеризующейся композиции в целом.

1.1. Одно- и двухфотонное поглощение света органическими соединениями

К середине XX века была выяснена связь основных макроскопических законов оптики с закономерностями взаимодействия света с веществом на атомарном уровне. В линейном приближении рассматриваются линейные однофотонные процессы, то есть в каждом элементарном акте атом взаимодействует лишь с одним фотоном. Создание лазеров изменило ситуацию. При взаимодействии с веществом лазерного излучения большой интенсивности основные макроскопические законы оптики не всегда выполняются. При высокой интенсивности излучения, помимо однофотонных процессов, существенное значение приобретают двух- и многофотонные процессы [1].

В основе процесса фотоиницирования полимеризации приблизительно половины фотоиницирующих систем, работающих по однофотонному механизму и большинства по двухфотонному лежит реакция фотовосстановления молекулы инициатора в присутствии донора водорода [2, 3]. Она заключается в отрыве фотовозбужденной в низшее триплетное состояние молекулой акцептора атома водорода от молекулы Н-донора. Явления одно- и двухфотонного поглощения применительно к реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (фотоакцепторов атома водорода) наглядно представлены в виде энергетической диаграммы Яблонского на Схеме 1.

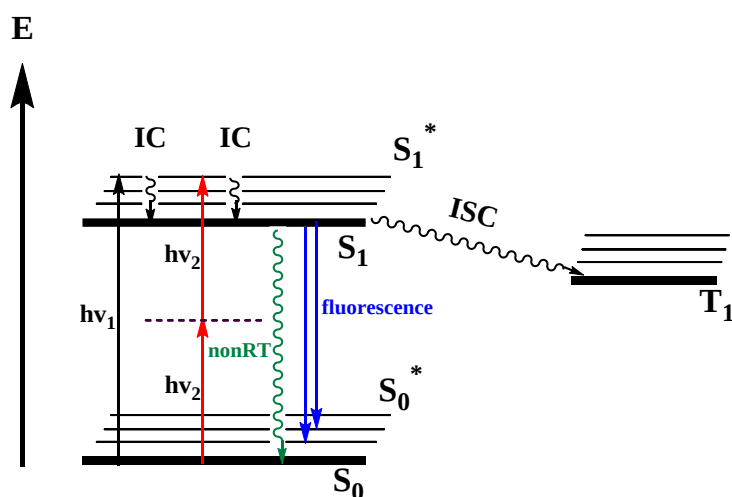


Схема 1. Диаграмма Яблонского, отражающая поглощение одного фотона и одновременное поглощение двух фотонов, создающих идентичное возбужденное состояние. IC – внутренняя конверсия, ISC - интеркомбинационная конверсия, nonRT – безизлучательный переход.

При поглощении одного ($h\nu_1$) или двух квантов ($2h\nu_2$) света молекула фотоакцептора возбуждается на S_1 энергетический уровень и за счет интеркомбинационной конверсии переходит в низшее возбужденное триплетное состояние T_1 ($T(n\pi^*)$ состояние). Характерное время перехода в состояние T_1 варьируется в пределах $\sim 10^{-10} - 10^{-8}$ с [4], а время жизни низших возбужденных триплетных состояний, например, для некоторых производных бензофенона и хинонов, составляет >1 мкс [5], для фенантренхинона ~ 0.5 мкс [6]. Большое время жизни триплетных состояний T_1 фотовозбужденного акцептора в сочетании с бирадикальным распределением электронов в карбонильной группе обеспечивает их высокую активность в реакциях фотовосстановления. Помимо перехода в T_1 состояния молекула фотоакцептора из возбужденного синглетного S_1 состояния может возвращаться в основное состояние за счёт излучательных и/или безизлучательных процессов. Для бензофенонов и хинонов релаксация молекул в основное состояние в основном осуществляется безизлучательно при столкновении фотовозбужденной молекулы с молекулами растворителя (мономера) или кислорода (на Схеме 1 «nonRT») [4]. Для иницирующих систем на основе фотоакцепторов с протяженной π -системой (например, кетон Михлера), потеря части поглощенной энергии происходит посредством спонтанной флуоресценции, то есть излучательно (на Схеме 1 «fluorescence») [7]. Смещение максимума полосы флуоресценции относительно

максимума полосы поглощения называют Стоксовым сдвигом. Характерное время излучательной релаксации составляет $\sim 10^{-10} - 10^{-7}$ с. Флуоресценция - это всегда однофотонный процесс, поэтому и спектральные, и временные характеристики флуоресценции при одно- и двухфотонном поглощении не отличаются друг от друга. Следовательно, интеркомбинационная конверсия состояния S_1 в T_1 и флуоресценция – два конкурирующих процесса, которые определяют реакционную способность молекулы инициатора.

В двухфотонном процессе молекула после поглощения первого фотона попадает в промежуточное, так называемое, виртуальное состояние (на Схеме 1, пунктирная линия). Оно представляет собой комбинацию далеких от резонанса состояний молекулы и должно иметь чрезвычайно малое время жизни, поскольку в противном случае электрон окажется к моменту поглощения следующего фотона в исходном, а не в виртуальном состоянии [8]. Данный факт объясняет необходимость использования экстремально большой интенсивности излучения для инициирования процессов двухфотонного возбуждения. Другими словами, поглощение сразу двух фотонов возможно при их одновременном нахождении в одной точке пространства. Данный процесс носит вероятностный характер. Если принять, что фотоны взаимодействуют с атомами независимо друг от друга, то закон, связывающий вероятность многофотонного перехода с интенсивностью излучения I выглядит следующим образом [9]:

$$w^{(k)} = \prod_{i=1}^k w^{(i)} = [w^{(1)}]^k \sim I^k$$

где k – число фотонов, поглощаемых при переходе (степень нелинейности), $w^{(k)}$ – вероятность отдельных однофотонных переходов, которые для данного уравнения равноценны между собой. Отсюда вероятность одно- и двухфотонного переходов:

$$w^{(1)} = \sigma^{(1)} \times I$$

$$w^{(2)} = \sigma^{(2)} \times I^2$$

соответственно, где σ – коэффициент пропорциональности, эффективное сечение перехода.

Из сопоставления выше указанных выражений видно принципиальное отличие однофотонных и двухфотонных процессов: вероятность последних зависит от интенсивности излучения нелинейно, степенным образом. Отсюда резкий рост

вероятности двух- и многофотонных процессов при увеличении интенсивности излучения. Коэффициент пропорциональности σ можно определить, как некоторую площадь, при попадании фотона в которую происходит его захват молекулой. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-n\sigma^{(1)}l} = 10^{-c\epsilon l}$$

Таким образом, значение сечения однофотонного поглощения $\sigma^{(1)}$ (единица измерения см^2) можно легко определить, зная величину молярного коэффициента поглощения ϵ ($\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$) по следующему уравнению [10]:

$$\epsilon = \frac{N_A l g e}{1000} \sigma^{(1)} = 2.62 \times 10^{20} \sigma^{(1)}$$

здесь T – пропускание раствор, %; I – интенсивность света, прошедшего через слой вещества толщины l , см; I_0 – интенсивность света, падающего на поверхность вещества, n – концентрация молекул (количество молекул в единице объема), поглощающих кванты света л^{-1} ; c – молярная концентрация, М; N_A – число Авогадро, 6×10^{23} , моль^{-1} .

Величину сечения двухфотонного поглощения можно оценить, исходя из следующего допущения. Поглощение молекулой «первого» фотона падающего излучения переводит ее из основного состояния g в некоторое виртуальное состояние v , после чего поглощение «второго» фотона переводит молекулу из виртуального возбужденного состояния в реальное возбужденное состояние e . Следовательно, выражение для $\sigma^{(2)}$ выглядит следующим образом [11]:

$$\sigma^{(2)} \sim \sigma_{gv}^{(1)} \sigma_{ve}^{(1)} \tau_v$$

где $\sigma_{gv}^{(1)}, \sigma_{ve}^{(1)}$ – сечения однофотонного поглощения, значение которых составляет 10^{-17} - 10^{-16} см^2 , τ_v – время жизни виртуального состояния, которое, для фотонов с частотой ω и перехода с частотой ω_{ev} , оценивается из соотношения неопределенностей Гейзенберга как $\tau_v \sim 1/|\omega_{ev} - \omega| \approx 10^{-16} - 10^{-15} \text{ с}$. Отсюда следует, что сечение двухфотонного поглощения по порядку $\sigma^{(2)} \approx 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ с}$. В системе СИ $\sigma^{(2)}$ указывается в единицах Гепперт-Майер, GM (в честь лауреата Нобелевской премии по физике Марии Гепперт-Майер), где $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ с фотон}^{-1}$. Приемлемый интервал значений $\sigma^{(2)}$ для двухфотонных инициаторов составляет 100-1000 GM.

1.2. Стереолитографический синтез 3D-объектов

Использование фотохимических реакций в химии полимеров обусловлено рядом преимуществ, включающих в себя возможность проведения высокоэнергетических процессов при температуре окружающей среды и в отсутствии растворителя, временной контроль протекания реакций, а также возможность пространственно контроля над прохождением реакции. Один из наиболее значимых фото процессов в химии - это свободно-радикальная фотополимеризация, широко применяемая при фотоотверждении красок, покрытий и адгезивов, а также в стереолитографическом синтезе 3D-макро- и микрообъектов, в том числе для создания матриц для тканевой инженерии и материалов для фотоники, имплантов медицинского назначения и др.

1.2.1. Лазерная и проекторная стереолитография

Суть технологий 3D-печати состоит в послойном построении (синтезе) объектов путем фиксации слоев модельного материала и их последовательного соединения между собой различными способами: фотополимеризацией, спеканием, сплавлением, склеиванием. Широкое использование процессов свободно-радикальной фотополимеризации для методов аддитивных технологий связано с возможностью создания сложных многофункциональных полимерных 3D-объектов с контролируемыми оптическими, химическими и механическими свойствами. В зависимости от типа фотоинициатора, входящего в состав ФПК, применяют различные источники облучения, среди которых DLP-проекторы (DLP - Digital Light Processing – цифровая обработка света), LED и лазеры. При «классическом» стереолитографическом синтезе 3D-объект выращивается опусканием синтезируемого объекта в объем ФПК при облучении сверху. В последние годы большое распространение получил инвертированный способ стереолитографического синтеза, когда облучение композиции производится снизу и объект поднимается вверх из слоя композиции. Рассмотрим последний способ, который заключается в последовательном выполнении следующих операций. 1. Создаётся математическая модель объекта в виде набора параллельных слоёв определённой толщины h . 2. В реактор с дном прозрачным к инициирующему излучению заливается ФПК и в неё опускается платформа, на которой выращивается

объект. Зазор между дном реактора и нижней поверхностью платформы соответствует толщине слоя h в будущем 3D-объекте. 3. Слой композиции между дном реактора и платформой экспонируется сканирующим лучом лазера (лазерная стереолитография), или световым потоком, проходящим через маску (масочная стереолитография, DLP-процесс при компьютерной генерации масок). И в том, и в другом варианте происходит фотоотверждение и приполимеризация к платформе участков слоя ФПК, геометрия которых совпадает с геометрией первого слоя 3D-объекта. 4. Платформа поднимается так, чтобы между первым фотополимерным слоем объекта и дном реактора снова сформировался зазор толщиной h и процесс повторяется с тем отличием, что на новый слой композиции подаётся изображение второго слоя 3D-объекта и т.д. [13, 14]. Принципиальные схемы установок «классической» лазерной (SLA - Laser Stereolithographic Apparatus) и проекторной DLP-стереолитографии, реализующей инвертированный метод стереолитографического синтеза, представлены на рисунке 1.

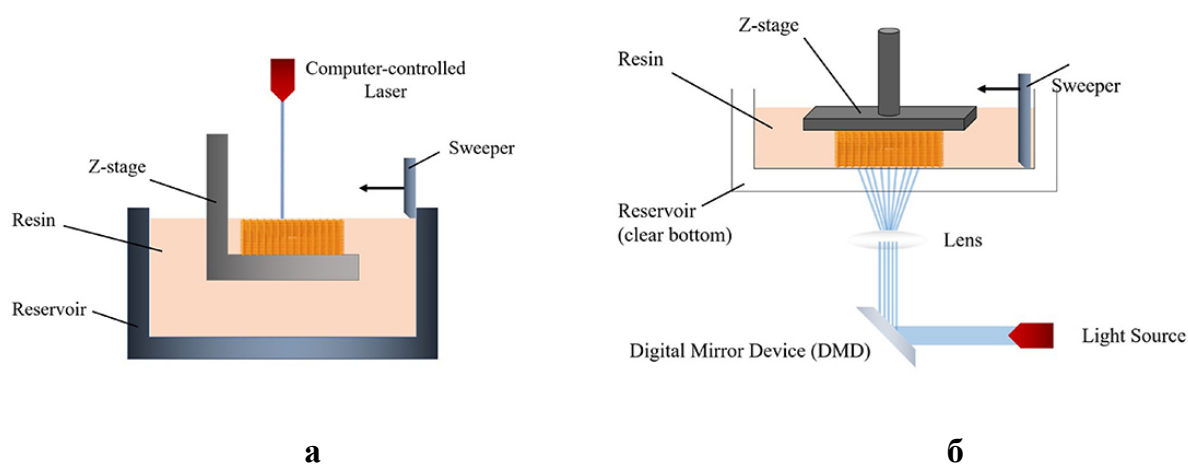


Рис. 1. Принципиальные схемы установок SLA (а) и DLP (б) [12].

Одним из основных преимуществ стереолитографии перед другими технологиями 3D-печати является высокая точность воспроизведения геометрии математической модели. В промышленных аппаратах лазерной SLA диаметр пятна лазерного луча ~ 100 мкм (на краях 150 мкм). Для стереолитографа FORMLABS FORM 3 (США) диаметр лазерного пятна составляет 85 мкм. В аппаратах, использующих DLP-метод, разрешение определяется размером пикселя. Минимальный размер пикселя в 30 мкм имеет принтер марки B9CreatoR v1.2 (США). Технически методом DLP можно печатать объект за меньшее время по сравнению с методом SLA [15]. Это дает преимущество при

одновременной печати нескольких больших компактных объектов с меньшей детализацией. Однако при печати объектов с более мелкими деталями необходима проекционная линза, которая фокусирует свет на определенные области ФПК с целью сохранения разрешения печати. Благодаря печати с таким высоким разрешением можно создавать сложные объекты пористой структурой с заданным размером пор [16]. Минимальная толщина полимеризуемого слоя композиции в обоих методах составляет ~15 - 25 мкм [17, 18].

1.2.2. Нанолитография

Описанные выше подходы для создания полимерных 3D-объектов основаны на использовании процессов однофотонной полимеризации под действием, как правило, источников УФ-излучения. Иницирующее излучение полностью поглощается фотоинициатором и компонентами ФПК в слое композиции толщиной h (Рис. 2 (а)). Соответственно, трёхмерная структура строится только послойно из таких 2D-слоёв. Переход на двухфотонный механизм фотовозбуждения молекулы фотоинициатора позволяет формировать 3D-объект в объёме ФПК и не обязательно из слоёв, соответствующих всему объекту. При двухфотонном процессе длина волны иницирующего излучения в два раза больше, чем длина волны «рабочей» полосы поглощения фотоинициатора. Если фотоинициатор поглощает излучение в области 400 нм, то актиничное излучение должно быть в области 800 нм. Излучение $\lambda \sim 800$ нм не поглощается по однофотонному механизму ни фотоинициатором, ни мономерами, входящими в состав ФПК. Для реализации двухфотонного поглощения необходима высокая плотность светового потока, которая на практике достигается только в зоне перетяжки сфокусированного лазерного излучения [19]. Это позволяет инициировать полимеризацию в любой точке объема ФПК и проводить фотоотверждение заданных участков композиции сканированием сфокусированного излучения в объёме ФПК (Рис. 2 (б)). Кроме того, использование длинноволнового иницирующего излучения нивелирует его рассеяние образующимся полимером, что делает возможным проведение процесса под действием излучения проходящего сквозь элементы формируемого 3D-объекта [20].

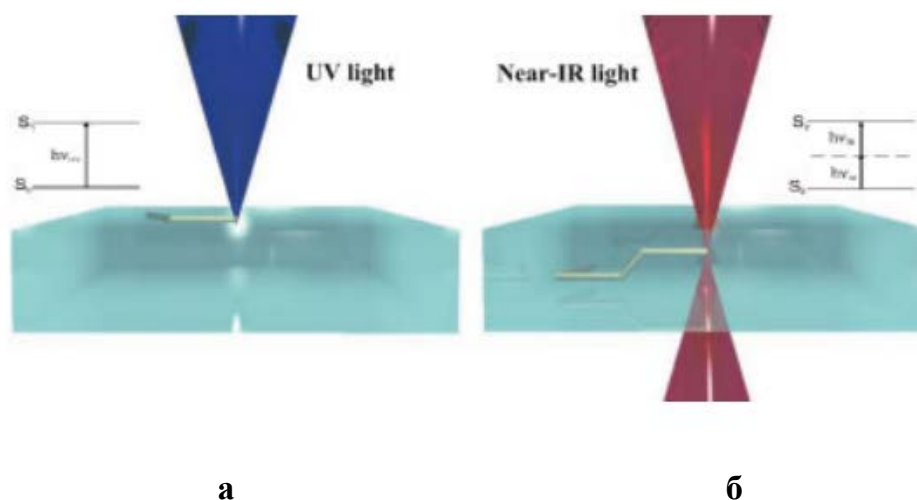


Рис. 2. Прохождение лазерного луча через поверхность ФПК при: а) однофотонной полимеризации, когда свет поглощается тонким слоем ФПК; б) двухфотонной полимеризации, протекающей в объеме композиции в области «перетяжки» сфокусированного иницирующего излучения.

Область пространства, где реализуется двухфотонный процесс иницирования фотополимеризации, ограничена «сверху» размером фокального пятна иницирующего излучения. Латеральный размер объёмного элемента $\Delta r_{x,y}^{TPA}$ с учётом модификации дифракционного предела Аббе для двухфотонного процесса определяется выражением [21]:

$$\Delta r_{x,y}^{TPA} = \lambda / 2 \times NA \times 2^{0.5}$$

где λ – длина волны излучения; NA – числовая апертура объектива.

При $\lambda = 800$ нм и $NA = 1.4$ величина $\Delta r_{x,y}^{TPA} = 205$ нм, т.е. использование двухфотонных процессов позволяет контролируемо проводить фотополимеризацию в субмикронных объёмах композиции (в отличие от стандартной стереолитографии, где процесс фотополимеризации протекает на участках слоя ФПК размерами в десятки и сотни микрон).

Практическое воплощение принципа двухфотонной фотополимеризации для синтеза 3D-объектов привело к созданию нового метода стереолитографии для изготовления нано- и микрообъектов – нанолитографии или метода прямого лазерного письма (Direct Laser Writing – DLW-фотолитография) [22, 23]. Оптическая схема фотолитографа для DLW-фотолитографии представлена на рисунке 3.

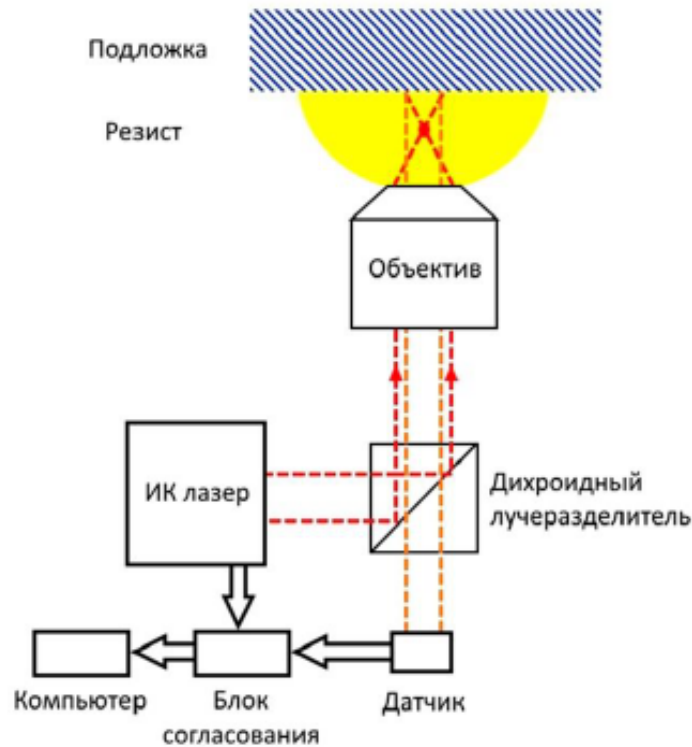


Рис. 3. Оптическая схема DLW-фотолитографа Nanoscribe Photonics Professional.

Источником света при двухфотонном поглощении, как правило, является титан-сапфировый лазер с синхронизацией мод, у которого длина волны генерации, длительность и частота повторения импульса составляют 800 нм, 100 фс и 80 МГц, соответственно. Пиковая мощность лазера может варьироваться и задается в соответствии с параметрами ФПК. Луч лазера фокусируется в ФПК с помощью объектива с определенным значением NA [24]. Обычно используются объективы Zeiss Plan Apo x63 и Zeiss NeoFluar x20. Подложка с ФПК (резистом) сканируется в трех измерениях под контролем компьютера. Фотолитография производится с помощью пьезосканера, что позволяет следовать заданным траекториям литографии с ошибкой, не превышающей 10 нм. Литограф Nanoscribe Photonics Professional (Рис. 3) обладает наиболее совершенным ПО, обеспечивающим высокую скорость подготовки дизайна структур и высокую точность контроля параметров фотолитографии.

1.2.3. Способы уменьшения размеров элементов 3D-нанообъектов

Размеры единичного объемного элемента DLW-фотолитографии - вокселя (англ. *Voxel* образовано из слов *volumetric* (объёмный) и *pixel* (пиксель)) - для данного метода достигают субмикронных значений и ограничены дифракционным пределом Аббе. Однако существуют методы, позволяющие уменьшить размер вокселя до размеров существенно меньших длины волны излучения, инициирующего реакцию фотополимеризации [25]. Известно, что для процессов двухфотонной фотополимеризации реализуется модель пороговой плотности мощности [26], то есть фотоотверждение является пороговой реакцией. В этом случае, для того, чтобы структура полимера выдержала процесс промывки после полимеризации, необходима определенная степень сшивания мономера, которая достигается при действии на ФПК определенной дозы излучения за время экспозиции, которая называется порогом полимеризации. Стандартно процесс записи полимерной «линии» (полимерной стенки) ведут в «надпороговом» режиме, т.е. при такой скорости сканирования луча и мощности излучения, которые обеспечивают формирование полимерной «линии» с минимальными нарушениями геометрии и высокими прочностными свойствами полимера. Но такой режим записи приводит к получению «линии» большой толщины (Рис. 4(1)). Уменьшить толщину «линии» можно при записи в режиме близком к пороговому. Однако такой режим неустойчив к незначительным колебаниям мощности излучения лазера. Так, авторами [27] показано, что при проведении процесса вблизи порога реакции можно получить «линию» толщиной менее 120 нм, но при колебании мощности лазерного излучения $\sim 5\%$ отклонения ширины «линии» от среднеквадратичного значения достигают 42 % (Рис. 4(2)) в отличие от ширины линии, записанной на средних мощностях [28].

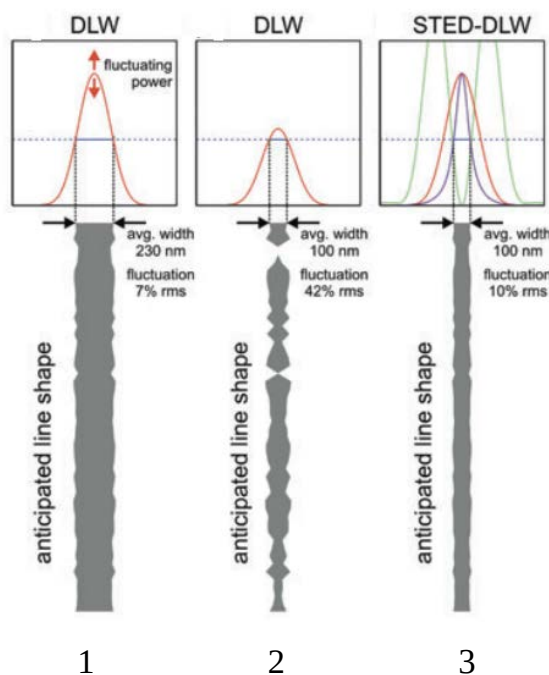


Рис. 4. Неоднородность ширины линии, вызванные колебаниями мощности лазера: 1 – «надпороговый» режим записи полимерной стенки (DLW); 2 – режим записи полимерной стенки близкий к пороговому (DLW); 3 – DLW-фотолитография с применением STED-режима записи полимерной стенки.

Уменьшение толщины «линии» в сочетании с устойчивостью процесса к колебаниям мощности излучения можно достичь с использованием метода гашения возбуждения вынужденным излучением (STimulated Emission Depletion – STED), предложенным нобелевским лауреатом S. Hell в 2014 г. Суть данного подхода заключается в применении второго (сопутствующего) лазера, который локально и обратимо «отключает» процесс полимеризации, уменьшая область фотополимеризации композиции ниже области, регулируемой дифракцией (Рис. 4(3)). Идея подхода STED состоит в возвращении молекулы из возбужденного состояния S_1 обратно в основное состояние S_0 посредством вынужденного излучения, спровоцированного вторым лазером (Схема 2) [29]. Вследствие чего длина волны сопутствующего лазерного излучения подбирается вблизи λ максимума люминесценции фотоинициатора 530-540 нм.

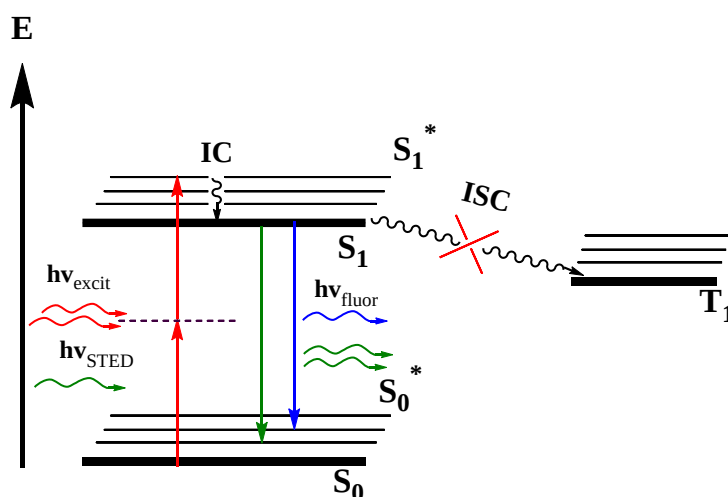


Схема 2. Диаграмма Яблонского, отражающая механизм STED-гашения для процесса DLW-STED-фотолитографии.

На рисунке 5 приведена экспериментальная иллюстрация STED-эффекта [30]. Посредством DLW-STED-фотолитографии для ФПК на основе пентаэритриола тетраакрилата в присутствии 7-диэтиламино-3-геноилкумарина достигнуто уменьшение латерального размера вокселя в 1.58 раза по сравнению с методом DLW, что соответствует линии толщиной 55 нм [31].

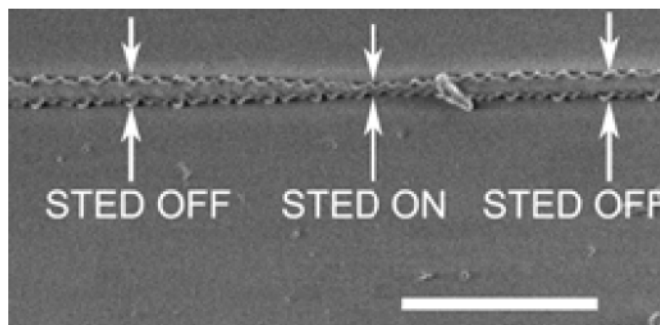


Рис. 5. СЭМ-изображение «линии», созданной с помощью STED-DLW (STED ON) и DLW (STED OFF) стереолитографии. Шкала 5 мкм.

Еще одним методом уменьшения латеральных размеров объемного элемента является двухволновая фотополимеризация, основанная на использовании двух источников излучения. Под действием одного возникают инициирующие полимеризацию радикалы, под действием второго – генерируются ингибирующие стабильные радикалы. Соответственно, области спектральной чувствительности фотоинициатора и фотоингибитора должны быть разнесены между собой. В работе [32] используются фотоиницирующая система камфорохинон - этил 4-

(диметиламино)бензоат, поглощающая излучение $\lambda_{\max}=473$ нм, и фотоингибитор тетраэтилтиурамдисульфид, активация которого происходит при $\lambda_{\max}=364$ нм, где фотоинициатор имеет минимум поглощения. На рисунке 6 представлен профиль вокселя, который может быть получен в результате двухволновой фотополимеризации, и возможный латеральный размер объемного элемента – 64 нм.

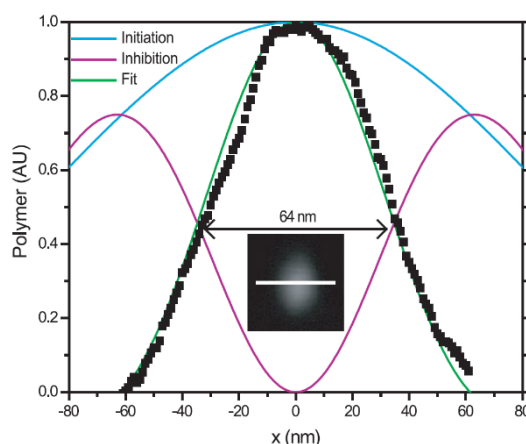


Рис. 6. Профиль вокселя (зеленый), полученного с помощью подгонки профилей скорости иницирования (синий) и ингибирования (фиолетовый).

Описанный выше подход реализуется для однофотонной лазерной литографии. В литературе также известна методика двухфотонной фотоингибированной полимеризации. При возбуждении фотоинициатора с помощью лазера с $\lambda = 800$ нм получена «линия» рекордной толщины в 9 нм [33].

1.3. Фотоиницирование радикальной полимеризации

1.3.1. Фотоинициаторы I типа

В основе процессов фотополимеризации лежит способность фотоактивных соединений – фотоинициаторов или фотоинициирующих систем – генерировать активные частицы, которые, взаимодействуя с мономерами, инициируют полимеризацию. По механизму генерирования инициирующих радикалов фотоинициаторы подразделяют на фотоинициаторы I и II типа. Образование инициирующих радикалов в фотоинициаторах I типа происходит за счет фотофрагментации (фотолитического расщепления) одной молекулы (реакция Норриша

I типа). Большинство таких фотоинициаторов представляют собой ароматические карбонильные соединения с соответствующим заместителем. Например, при поглощении света бензоин и его производные, такие как бензил-кетали, ацетофеноны, аминоксилфеноны, α -гидроксиалкилкетоны и ацилфосфиноксиды, спонтанно подвергаются « α -расщеплению», образуя свободные радикалы [34, 35]. На схеме 3 приведен фотораспад фотовозбужденной молекулы бензоина на два радикала – бензоильный и α -гидроксиуглеродный радикалы. В работе [36] показано, что оба радикала активны по отношению к полимеризации метилметакрилата (ММА), в то время, как полимеризацию стирола способен инициировать только бензоильный радикал [37].

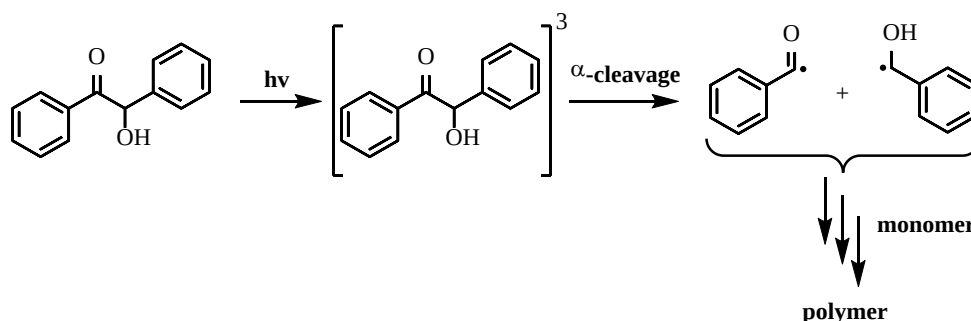


Схема 3. Фотолитическое α -расщепление (α -cleavage) бензоина

Другие коммерчески доступные инициаторы I типа, например, бензилкетали, сложные эфиры оксима, ацетофеноны и аминоксилфеноны работают по тому же механизму [38]. Менее широко используются фотоинициаторы I типа на основе азосодержащих, пероксидных и галогенсодержащих соединений из-за относительно низкой поглощающей способности.

1.3.2. Фотоинициаторы II типа

Для образования инициирующих радикалов фотоинициаторам II типа требуется второй компонент – соинициатор, роль которого могут выполнять амины, тиолы, спирты или эфиры. Поскольку реакция образования свободных радикалов из фотоинициаторов II типа относится к бимолекулярным реакциям, то и скорость отверждения обычно меньше по сравнению с фотоинициаторами I типа.

Фотоинициаторы II типа более чувствительными к процессам тушения возбужденных триплетных состояний молекул инициатора молекулами мономера с низкой энергией триплета (стирол или N-винилкарбазол) или кислородом, также приводящими к относительно низкой скорости фотоотверждения [39].

Молекула фотоинициатора II типа (бензофеноны, тиоксантоны, кумарины, бензилы или хиноны), поглощая свет, переходит в возбужденное триплетное состояние, в котором взаимодействует с молекулой донора водорода с образованием кетильного радикала, образующегося из карбонильного соединения и второго радикала, получающегося из соединения донора водорода [40]. Общий механизм реакции фотоиницирования на примере бензофенона представлен на Схеме 4.

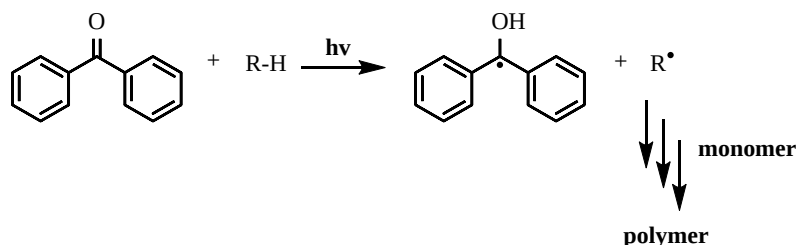


Схема 4. Механизм фотоиницирования по II типу с участием бензофенона и донора водорода.

Фотополимеризация виниловых мономеров инициируется радикалами, полученными от донора водорода. Кетильные радикалы являются относительно стабильными, они не активны по отношению к виниловым мономерам из-за стерических затруднений и делокализации неспаренного электрона [41]. Кроме того, такие радикалы участвуют в реакции обрыва цепи, что приводит к кетильным фрагментам, включенным, как в полимерные цепи, так и в относительно короткие олигомерные цепи [42]. Во избежание обрыва цепи в композиции добавляют ониеовые [43] или некоторые бромсодержащие соединения [44]. Эти добавки реагируют с кетильными радикалами посредством окисления или бромирования, тем самым, подавляя обрыв цепи. Например, кетильные радикалы, взаимодействуя с ониеовыми солями, образуют фенильные радикалы, которые дополнительно инициируют полимеризацию, а не обрывают ее.

Фотоиницирующие системы II типа можно разделить на две группы:

- однокомпонентные инициаторы (не нужно путать с фотоинициаторами I типа, которые в литературе тоже называют как однокомпонентные), в которых донорные и акцепторные фрагменты присутствуют в одной молекуле;

- двухкомпонентные инициаторы, требующие наличия соинициаторов (доноров водорода) как отдельной добавки.

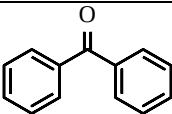
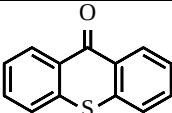
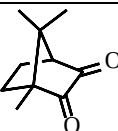
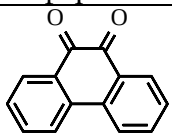
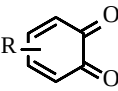
По механизму фотовозбуждения инициаторы подразделяются на однофотонные и двухфотонные. В первом случае возбуждение молекулы инициатора осуществляется за счет поглощения одного фотона, во втором – за счет поглощения двух фотонов, создающих идентичное по энергии однофотонному поглощению, возбужденное состояние.

Кроме того, существует еще одна классификация - по наличию или отсутствию дополнительных групп в молекуле инициатора:

- монофункциональные, содержащие в молекуле только одну хромофорную группу;
- **полифункциональные инициаторы**, имеющие в составе молекулы две или более хромофорных группы, способных к генерированию свободных радикалов, и/или содержащие другие функциональные группы, способные к последующему химическому взаимодействию, например, (мет)акрилатные группы.

Основная масса известных фотоинициаторов чувствительна к УФ-излучению и инициирует полимеризацию в слоях ФПК толщиной 0.1-1.0 мм [45]. Переход к инициаторам, чувствительным в видимом диапазоне излучения, открывает возможность проведения процессов фотополимеризации в «толстом» слое (в блоке) за счет увеличения проникающей способности длинноволнового излучения [46]. Это, в свою очередь, делает возможным создание новых технологических процессов одностадийного синтеза непосредственно из жидких ФПК однородных по свойствам конечных полимерных изделий с заданными физико-механическими и оптическими свойствами. Для реализации блочной фотополимеризации необходимы фотоинициаторы, область спектральной чувствительности которых лежит в зелёной и/или красной областях спектра. В таблице 1 представлены примеры фотоинициаторов II типа. Согласно таблице, инициаторами видимого диапазона, удовлетворяющими указанным выше требованиям, являются фенантренхинон и, особенно, *о*-бензохиноны. Функционализация хромофорного ядра бензофенона и тиоксанта также приводит к небольшому смещению максимума интенсивности полосы в электронных спектрах поглощения в длинноволновую область относительно исходных соединений [52, 53].

Таблица 1. Спектральные характеристики известных фотоинициаторов II типа.

Фотоинициатор	Спектральные характеристики	Лит.
 Бензофенон	Область поглощения 280-400 нм $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}=250$ нм, $\epsilon=20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 350$ нм, $\epsilon=100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ УФ	[47]
 Тиоксантон	Область поглощения 330-400 нм $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}=377$ нм, $\epsilon=20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ флуоресценция УФ	[48]
 Камфорохинон	Область поглощения 200-500 нм $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 470$ нм, $\epsilon=40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ УФ-Видимый свет	[49]
 Фенантренхинон	Область поглощения 370-550 нм $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}=412$ нм, $\epsilon=2200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} \sim 520$ нм, $\epsilon=20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Видимый свет	[50]
 <i>o</i> -Бензохинон	Область поглощения 350-650 нм $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}=388 - 435$ нм, $\epsilon=2100 - 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}=566 - 598$ нм, $\epsilon=40 - 130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Видимый свет	[51]

1.4. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в присутствии доноров водорода

1.4.1. Механизм фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений

Как уже говорилось выше, реакция фотовосстановления заключается в отрыве атома водорода фотовозбужденной молекулой акцептора A^* , т.е. карбонилсодержащего соединения, от молекулы Н-донора (DH). В результате образуются радикалы $AH^\bullet$ и $D^\bullet$, дальнейшее превращение которых дает набор продуктов фотовосстановления (Схема 5а) [40]. В случае однокомпонентных фотоинициаторов процесс отрыва протона может протекать внутримолекулярно или/и межмолекулярно (Схема 5б) [54]. Преобладание одного или другого процесса обусловлено рядом причин, среди которых молекулярное

строение инициатора, его концентрация в композиции, наличие в ФПК полярных растворителей и т. д.

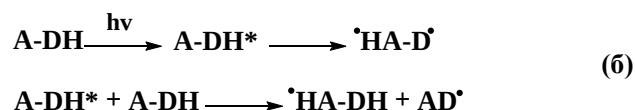
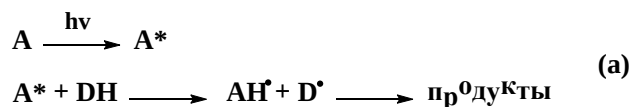


Схема 5. Общий механизм реакции фотовосстановления для двухкомпонентных (а) и однокомпонентных (б) инициаторов.

В ряде работ [55-58] методом пикосекундного фотолиза было показано, что для двухкомпонентных иницирующих систем, например, бензофенон - *N,N*-диметиланилин, фотоперенос атома водорода проходит через две последовательные стадии: первая - переноса электрона, вторая - переноса протона (Схема 6).

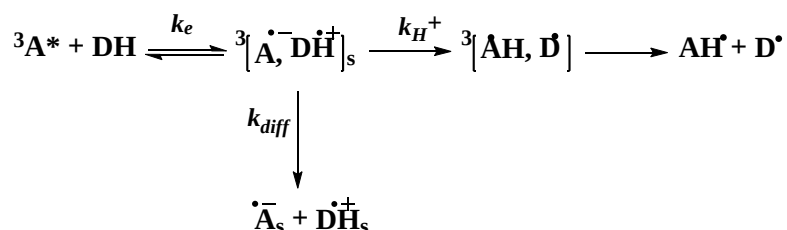


Схема 6. Постадийный механизм реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений для двухкомпонентных иницирующих систем.

Указанный выше постадийный механизм реализуется также для таких карбонилсодержащих инициаторов, как *o*-бензохиноны [59], 9,10-фенантренхинон [60] и камфорохинон [61], флуореноны [62]. При поглощении кванта или квантов света молекулой **A**, она переходит в низшее возбужденное триплетное состояние ${}^3A^*$. На первой стадии происходит фотоиндуцируемый перенос электрона от **DH** на ${}^3A^*$ с образованием промежуточной триплетной ион-радикальной пары ${}^3[AH^{\bullet-}, D^{\bullet+}]$ (константа скорости переноса электрона k_e). Реакция протекает через образование так называемого комплекса столкновения или «эксиплекса» между реагирующими молекулами (в нашем случае, между фотовозбужденной молекулой карбонилсодержащего соединения и молекулой донора водорода в основном состоянии), в котором происходит процесс переноса электрона [63-66]. Начальное состояние системы – комплекс столкновения,

конечное состояние – состояние с переносом заряда; оба состояния находятся в равновесии друг с другом. Перенос электрона произойдет в том случае, когда ядерная конфигурация комплекса столкновения достигнет некоторого неравновесного состояния, которое соответствует конфигурации неравновесного конечного состояния. Вероятность переноса электрона также зависит и от электронных факторов, то есть наличие электронного взаимодействия между двумя конфигурациями предопределяет эффективность процесса переноса электрона. Гибель ион-радикальной пары, образующейся в ходе стадии переноса электрона, происходит по двум направлениям. Во-первых, за счет переноса протона (вторая стадия реакции фотовосстановления) и образования радикальной пары $^3[\text{AH}^\bullet, \text{D}^\bullet]$ (константа скорости переноса протона k_{H^+}). Во-вторых, за счет процесса выхода ион-радикалов из клетки и образования сольватно-разделенной ион-радикальной пары (константа скорости диффузии k_{dif}), в которой перенос протона уже невозможен из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов. Время жизни контактных ион-радикальных пар составляет несколько наносекунд и меняется в зависимости от природы карбонилсодержащего соединения. Таким образом, константа скорости фотовосстановления k_{H} является комбинацией констант скорости отдельных стадий реакции: прямого и обратного переноса электрона, переноса протона и диффузии ион-радикалов.

В случае однокомпонентных инициаторов (например, *N,N*-бисдиметиламинобензофенон - кетон Михлера [54]) возможные процессы при поглощении молекулой одного/двух квантов света представляют собой комбинацию следующих реакций:

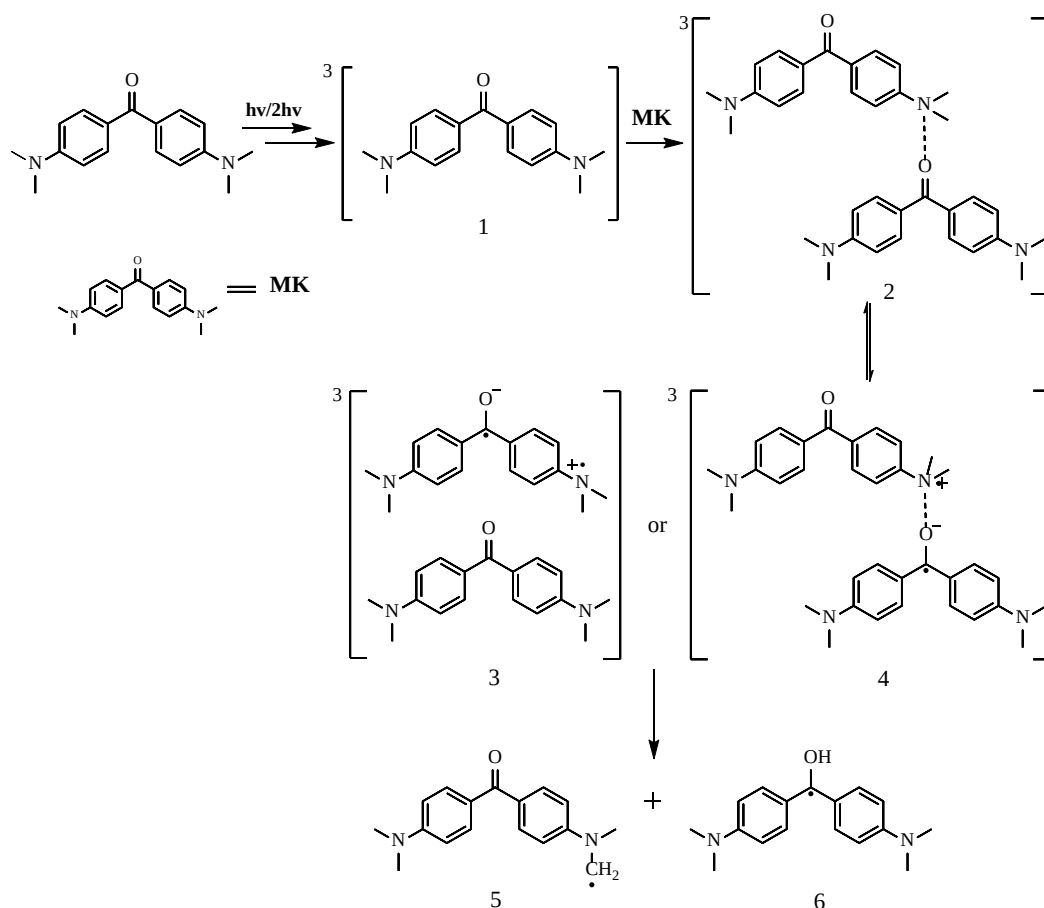


Схема 7. Постадийный механизм реакции фотовосстановления кетона Михлера.

Молекула инициатора в возбужденном триплетном состоянии **1** реагирует с другой молекулой **МК** с образованием комплекса столкновения **2**. В комплексе столкновения происходит перенос электрона либо внутри одной молекулы (комплекс **3**), либо межмолекулярно (комплекс **4**). Далее в результате отрыва протона и в том, и в другом случае образуется инициирующий полимеризацию аминокетильный радикал **5** и стабильный кетильный радикал **6** (Схема 7). Если же радикал **5** включает в себя не метильные группы, а, к примеру, этильные, то наиболее эффективно протекает отрыв атома водорода от атома углерода, находящегося в α -положении по отношению к атому азота.

1.4.2. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений

На скорость образования радикальных продуктов в ходе реакции фотовосстановления влияют различные факторы: строение молекул реагентов, их электрохимические (red/ox) характеристики, полярность растворителя и др. Вероятность эффективного переноса электрона в комплексе столкновения зависит от пространственных характеристик молекул реагентов. Введение объемных заместителей в структуру молекулы должно приводить к увеличению расстояния реагентов в эксиплексе, а значит и к уменьшению скорости фотовосстановления. Это было доказано на примере фотовосстановления *n*-хлоранила в присутствии различных алкилзамещенных аренов [66].

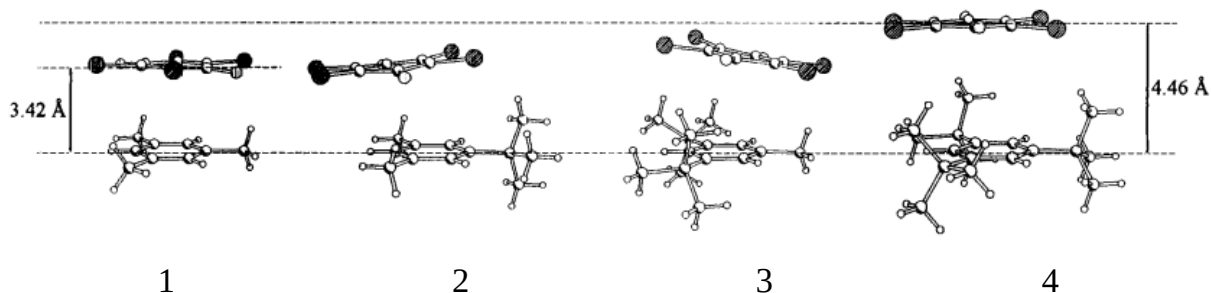


Рис. 7. Модели комплексов столкновения между *n*-хлоранилом и алкилзамещенными аренами.

На основании квантово-химического моделирования (Рис. 7) показано, что даже частичная замена метильных групп в мезитиле (структура 1) на *трет*-бутильные (структуры 2 и 3) приводит к увеличению минимального расстояния между плоскостями колец хинона и молекулы донора водорода с 3.42 до 4 Å. Тем не менее, минимизация энергии в этих структурах, а значит и перенос электронов в эксиплексе, все же достигается за счет небольших параллельных сдвигов молекулы *n*-хлоранила относительно *трет*-бутильной группы. Однако увеличение расстояния до 4.46 Å в комплексе *n*-хлоранила с 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолом (структура 4) сильно затрудняет перенос электрона. Как следствие, константа скорости реакции фотовосстановления *n*-хлоранила при переходе от мезитилена к 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолу уменьшается более чем в 100 раз.

Кроме преодоления пространственного барьера при взаимодействии реагентов, большое значение имеет преодоление энергетического барьера. Если реакцию

фотовосстановления акцептора рассматривать как последовательность равновесных процессов переноса электрона в комплексе столкновения с образованием ион-радикальной пары и далее переноса в ней протона с образованием радикальной пары, то энергия ион-радикальной пары будет определяться соотношением red/ox характеристик и акцептора, и донора электрона. Последние изменяются при варьировании заместителей в молекулах реагентов [67, 68]. Положение же энергетического уровня радикальной пары существенно не меняется при изменении red/ox свойств реагентов. При этом энергии начального и конечного состояний системы – комплекса столкновения и радикальной пары – при изменении природы заместителей в молекулах донора и акцептора меняются незначительно, поскольку определяются общей структурой молекул реагентов и не зависят от характера заместителей в них. При допущении постоянства энергий комплекса столкновения и радикальной пары энергия триплетной ион-радикальной пары относительно энергии комплекса столкновения равна свободной энергии переноса электрона ΔG_e . Для пары реагентов, то есть для акцептора и донора, величина ΔG_e рассчитывается по уравнению Рема-Веллера [69]:

$$\Delta G = -\Delta E_{00} - E(A^{\cdot-}/A) + E(DH/DH^{\cdot+}) + C$$

$$C = -T\Delta S_e + 0.129 \text{ эВ}$$

где: ΔE_{00} – энергия триплетного $0 \rightarrow 0$ перехода низшего возбужденного состояния карбонилсодержащего соединения [70]; $E(A^{\cdot-}/A)$ и $E(DH/DH^{\cdot+})$ – энергии восстановления акцептора (карбонилсодержащего соединения) и окисления донора, за которые принимаются значения электрохимических потенциалов акцептора и донора, соответственно; C – константа, зависящая от структуры комплекса с переносом заряда, ΔS_e – изменение энтропии при образовании комплекса с переносом заряда (контактной ион-радикальной пары). В работе [71] было показано, что величина константы C в среднем составляет 0.35 эВ. Одним из следствий модели фотопереноса протона, предложенной в [67], является экстремальный характер зависимости константы скорости фотовосстановления k_H от свободной энергии переноса электрона ΔG_e . Отсюда следует, что, варьируя red/ox характеристики реагентов посредством, например, химической модификации структуры молекул, можно подбирать пары акцептор - донор водорода с максимальной скоростью фотовосстановления акцептора. Знак и величина

ΔG_e будет полностью определяться red/ox характеристиками донора и акцептора при условии, если $\Delta E_{00} = \text{const}$, то есть акцептор принадлежит к одной серии соединений, и $\Delta S_e = \text{const}$, то есть доноры водорода сходны по строению. Таким образом, если $\Delta G_e > 0$, кинетика реакции переноса водорода будет определяться стадией переноса электрона, при $\Delta G_e < 0$ – скоростьопределяющей стадией будет стадия переноса протона. При $\Delta G_e = 0$ энергия активации для стадий переноса электрона и протона минимальна, то есть величина k_H – максимальна. В соответствии с уточнением модели положение максимума шкале ΔG_e приблизительно соответствует значению ΔG_e , равному половине разности энергий конечного состояния системы (радикальной пары) и исходного (комплекса столкновения).

Исходя из литературных данных, как для двух- [72, 73], так и для однокомпонентных [3, 54] иницирующих систем, природа растворителя, как правило, определяет направление трансформации комплекса столкновения, а значит и контактной ион-радикальной пары. Полярность растворителя влияет на время образования ион-радикальной пары. Так, для системы бензофенон - *N,N*-диметиланилин (ДМА) образование анион-радикала бензофенона в бензоле наблюдается через 100 пс, а в ацетонитриле уже через 50 пс после окончания импульса [74]. Для систем типа кетона Михлера, где переход синглетного возбужденного состояния молекулы инициатора в реакционноспособное триплетное состояние конкурирует с процессом флуоресценции, квантовый выход флуоресценции с увеличением полярности растворителя увеличивается [54]. В неполярных растворителях $^3[A^{\bullet}, DH^{+}]$, находится в «клетке» растворителя, что способствует быстрому протеканию реакции переноса протона. В полярных растворителях радикал-ионы сольватированы молекулами растворителя, образуя сольватно-разделенную ион-радикальную пару $A^{\bullet}$ и DH^{+} , где за счет диффузионных эффектов процесс переноса протона становится уже невозможным. Согласно литературным данным, константы скоростей отдельных стадий реакции имеют следующие величины: $k_{H+} \sim 12 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ (циклогексан) для системы бензофенон - ДМА [75] и $5.4 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ (ацетонитрил) для пары пирролохинолинихинон –бензиловый спирт [76]; $k_{dif} \sim 5.0 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ (циклогексан) и $\sim 1.4 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ (ацетонитрил) для системы бензофенон - ДМА [75], $k_e \sim 8.3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ (ацетонитрил) для пары бензофенон – ДМА [77]. Таким образом, при переходе от менее полярного циклогексана к полярному

В общем случае образование продуктов реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений, таких как бензофенон, в присутствии доноров водорода происходит согласно Схеме 8 [78].

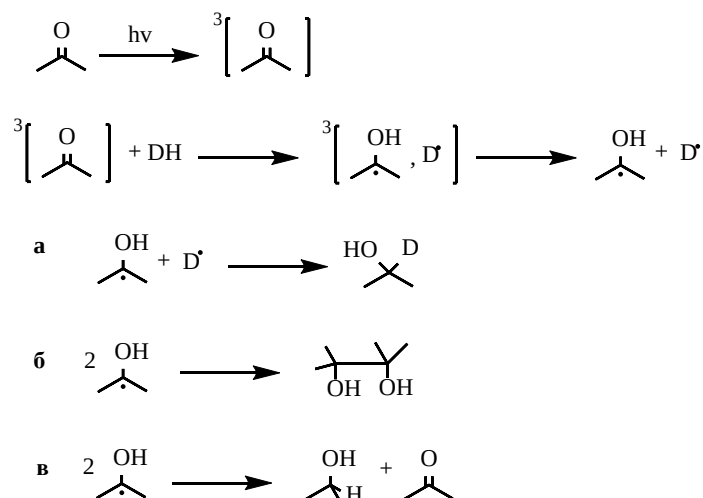


Схема 8. Общий механизм образования продуктов реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.

Как было указано выше, последовательный перенос электрона и атома водорода приводит к образованию радикальной пары далее распадающейся на кетильный радикал и радикал $D^\bullet$, образующийся из молекулы донора водорода. Эти радикалы могут рекомбинировать друг с другом (*a*); в свою очередь кетильные радикалы могут вступать в реакцию рекомбинации (*b*) или диспропорционирования (*в*). Например, при фотовосстановлении бензофенона и его производных (диметиламинобензофенон [79]) в присутствии алкиламинов образующиеся кетильные радикалы димеризуются с образованием пинаколов (Схема 9) [80]. В то же время исходный первичный алкиламин дегидрируется с образованием иминов. Дегидрированию в ходе фотовосстановления подвергаются и другие Н-доноры.

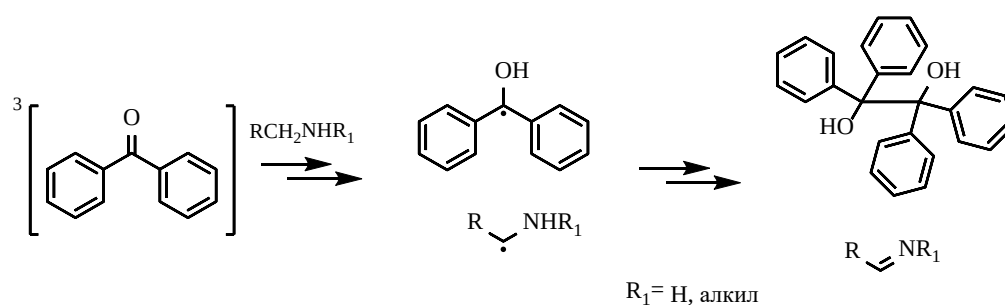


Схема 9. Реакция фотовосстановления бензофенона.

Фотовосстановление дикарбонильных соединений, таких как *o*-хиноны, проходит через образование промежуточного продукта фенолэфира, что было показано на примере фотовосстановления ряда *o*-бензохинонов (Схема 10) в присутствии *n*-замещенных *N,N*-диметиланилинов [81, 82].

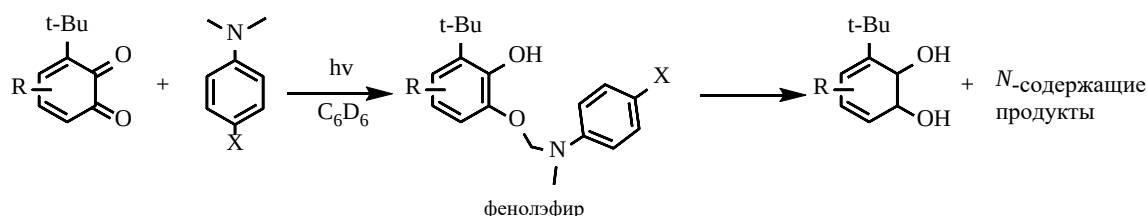


Схема 10. Реакция фотовосстановления пространственно-экранированных *o*-бензохинонов.

Методом ЯМР-спектроскопии показано, что фенолэфиры затем в темновом процессе распадаются до соответствующих пирокатехинов и *N*-содержащих продуктов реакции (Схема 10). Стабильность фенолэфиров определяется электронными и стерическими факторами заместителей в молекулах реагентов: а) увеличение электроноакцепторных свойств заместителя в хиноновом фрагменте и донорных свойств в аминной части фенолэфира снижают его стабильность; б) замена *трет*-бутильной группы на метильную группу в положении 3 хиноидного кольца значительно увеличивает стабильность фенолэфира.

Таким образом, фотовосстановление карбонилсодержащих инициаторов в присутствии доноров водорода приводит к образованию на первой стадии алкоксильных или арилокси- радикалов из соединений фотоакцепторов водорода и углерод-центрированных радикалов из водород-донорного соединения. На следующих стадиях реакции образуются продукты рекомбинации (пинаколы, фенолэфиры) или

диспропорционирования (хиноны и пирокатехины) этих радикалов. В присутствии мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, углерод-центрированные радикалы могут инициировать их полимеризацию.

1.5. Инициаторы одно- и двухфотонной фотополимеризации

1.5.1. Фотоиницирование полимеризации системой «*o*-бензохинон-амин»

Способность диарилкетонов и *o*-бензохинонов к реакции фотовосстановления обуславливает возможность их использования в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации. На Схеме 11 представлен общий механизм фотополимеризации в присутствии системы карбонилсодержащее соединение-донор водорода [83]. Как уже говорилось, в ходе реакции фотовосстановления бинарной системы *o*-бензохинон - амин образуются феноксильный (QH $\cdot$) и аминокильный радикалы (D $\cdot$).

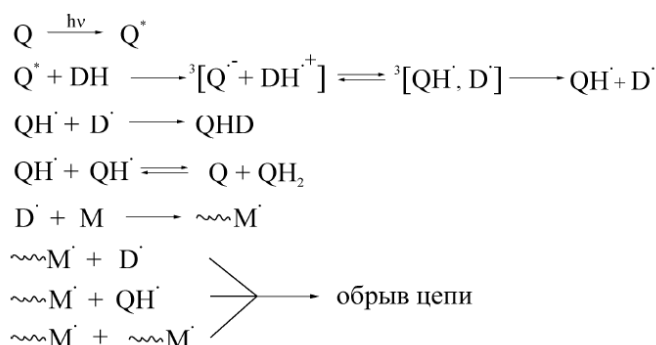
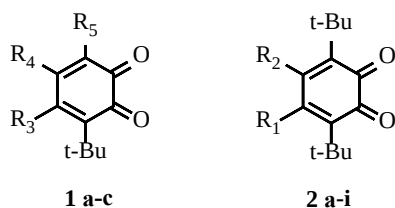


Схема 11. Общий механизм фотополимеризации в присутствии системы карбонилсодержащее соединение - H-донор.

Процессы с их участием определяют дальнейший ход полимеризации. Радикал D $\cdot$ может взаимодействовать с молекулой мономера с образованием радикалов роста. Также существует вероятность его рекомбинации с малоактивным радикалом QH $\cdot$ с образованием фенолэфира. Этот процесс нежелателен, поскольку фенолэфиры могут быть ингибиторами полимеризации так же, как и пирокатехины, образующиеся в результате реакции диспропорционирования двух радикалов QH $\cdot$ [84]. Кроме того, радикалы QH $\cdot$ и D $\cdot$ участвуют в реакции обрыва полимерной цепи посредством присоединения к макрорадикалам. В целом, кинетические характеристики процесса фотополимеризации с участием *o*-хинонов определяются: 1) скоростью фотогенерации

инициирующих радикалов; 2) активностью радикала $D^\cdot$ в реакции инициирования полимеризации; 3) ингибирующей способностью хинона Q и продуктов его фотовосстановления. В работе [85] исследована фотополимеризация α -метакрилоилокси- ω -метакрилоилолиго(оксиэтилен) (ОКМ-2) в присутствии двух серий *o*-бензохинонов как фотоинициаторов реакции (Схема 12). В первой серии менялось пространственное окружение карбонильных групп при постоянстве электроноакцепторных свойств *o*-бензохинонов (Схема 12, 1 а-с), во второй – варьировали red/ox характеристики хинонов при неизменном окружении карбонильных групп (Схема 12, 2 а-и). Установлено, что начальная скорость фотополимеризации W_0 увеличивается с ростом суммы стерических постоянных Чартона ($\Sigma\sigma^*$) заместителей в положениях 3 и 6 хиноидного кольца. Максимальное различие значений W_0 (в 6 раз) наблюдается для композиций с 3,6- и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонами, соответственно.

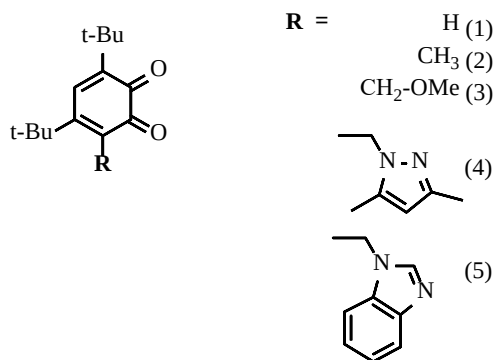


1: $R_3 = H$, $R_4 = t\text{-Bu}$, $R_5 = H$ (**a**); $R_3 = H$, $R_4 = H$, $R_5 = Me$ (**b**), *i*-Pr (**c**).
 2: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{-Pr}$ (**a**), *n*-Pr (**b**), Ph (**c**), H (**d**), Cl (**e**), F (**f**), NO_2 (**h**), CN (**i**); $R_1 = R_2 = F$ (**g**).

Схема 12. Примеры пространственно-экранированных *o*-бензохинонов как фотоинициаторов полимеризации ОКМ-2.

Вторая серия хинонов – производные 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с различными заместителями в положениях 4 и 5 хиноидного кольца, величина red/ox потенциала хинонов $E(Q^{\cdot-}/Q)$ менялась от -0.53 В до -0.06 В. Было показано, что в зависимости от $E(Q^{\cdot-}/Q)$ *o*-бензохинонов **2 а-и**, скорость фотополимеризации ОКМ-2 так же, как и скорость реакции фотовосстановления хинонов, меняются экстремально и имеют максимальное значение для **2d**, то есть, для 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона. Таким образом, эффективность инициирования определяется реакцией фотовосстановления *o*-бензохинонов.

Авторами [86, 87] показана возможность химической модификации 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона в положении 6 хиноидного кольца и получение триалкил-замещенных пространственно-экранированных *o*-хинонов, представленных на Схеме 13.



Схеме 13. Примеры 6-замещенных пространственно-экранированных 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов.

Введение объёмных заместителей в 6-положение 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона приводит к увеличению эффективности этих хинонов в иницировании фотополимеризации. Так, максимальная приведенная скорость фотополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии *N,N*-диметиланилина при переходе от 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона к 6-замещённым 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонам увеличивается в 2 - 8 раза в зависимости от природы заместителя [46].

Природа аминов также оказывает влияние на ход полимеризации. Использование триалкиламинов *N,N*-диметилизопропиламина и *N,N*-диметилциклогексиламина в паре с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона на порядок увеличивают скорость полимеризации метилметакрилата по сравнению с системой 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон – ДМА [88]. По мнению авторов, подобный эффект связан с низкой активностью аминильного радикала *N,N*-диметиланилина, образующегося в ходе реакции фотовосстановления, за счет взаимодействия неспаренного электрона с фенильным кольцом. Эффективность иницирования в присутствии указанных аминов проверена также при полимеризации диметакрилатов с различным строением олигоэфирного блока - ОКМ-2 и α -метакрилоилокси- ω -метакрилоилдиэтиленгликольоксиолиго(диэтиленгликольфталат). В этом случае не выявлено резко выраженной тенденции к увеличению скорости полимеризации при переходе от триалкиламинов к алкилариламинам. При этом общая скорость фотополимеризации диметакрилатов в присутствии иницирующей системы *о*-хинон-амин (предельная конверсия 60 - 90 %) значительно превышает таковую при фотополимеризации метилметакрилата (предельная конверсия 10 - 12 %). Это связано с тем, что для олигоэфирметакрилатов наступление гель-эффекта наблюдается уже при конверсии 1 %, тогда как для линейных мономеров типа метилметакрилата данное

значение составляет $\sim 20\%$, то есть ингибирование всех радикалов роста *o*-хинонами и продуктами их фотовосстановления успевает пройти до того, как процесс полимеризации переходит в диффузионно-контролируемый режим [88]. Следует отметить, что область спектральной чувствительности иницирующей системы «*o*-бензохинон-амин» находится в видимой части спектра в пределах от 400 до 650 нм, что позволяет использовать для иницирования полимеризации разнообразные источники видимого света.

1.5.2. Олигомерные фотоинициаторы

Олигомерные фотоинициаторы - это макромолекулярные системы, которые содержат боковые или внутрицепочечные хромофоры способные фотогенерировать активные частицы, иницирующие полимеризацию. Несмотря на более высокую стоимость, применение полимерных фотоинициаторов оправдывается рядом преимуществ по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами. Наличие полимерной цепи во многих случаях улучшает совместимость в составе, снижает миграцию на поверхность пленки, обеспечивает формирование не имеющих запаха нетоксичных покрытий. Благодаря полимерной структуре фотоинициатора повышается также и вязкость ФПК, что препятствует тушению возбужденных состояний инициатора кислородом (уменьшение взаимодиффузии инициатора и кислорода). Этот эффект был продемонстрирован на примере бензофенонсодержащего полиэфиримида в работе [89].

Введение фотоинициатора в полимерную цепь может быть осуществлено включением хромофора в виде бокового или концевой фрагмента, или путем сополимеризации хромофора так, чтобы он присутствовал в основной макромолекулярной цепи. В литературе описано большое разнообразие макромолекул, содержащих фотоинициаторы I и II типа. Примерами фотоинициаторов I типа являются полимеры, содержащие в боковой цепи фрагменты бензоинметилового эфира [90] и полимерные трихлор- и аминокетофеноны [91]. Гидроксильная группа на замещенных ацетофенонах или бензоинах позволяет присоединять полимеризационноспособные фрагменты, такие как (мет)акрилатные или виниловые группы. С другой стороны, полимерные фотоинициаторы могут быть получены фото- или термополимеризацией

мономеров, в структуре которых имеются фрагменты, способные фотоинициировать полимеризацию. Большинство полимерных фотоинициаторов типа II - производные бензофенона (из-за его относительно низкой стоимости) [92, 93].

Примеры некоторых олигомерных инициаторов, для которых исследована фотоиницирующая активность в среде различных мономеров, представлены на Схеме 14. Для однокомпонентных инициаторов **1** и **2**, структура которых содержит два тиоксантионовых фрагмента, характерна повышенная поглощающая способность в УФ-области спектра (~ 330 нм) по сравнению с мономерным и незамещенным тиоксантионом [94]. Фотополимеризация ($\lambda = 365$ нм) виниловых мономеров в присутствии **1** и **2** протекает эффективнее по сравнению с самим тиоксантионом. Наибольшая конверсия – 63 % - достигалась при полимеризации бутилакрилата в присутствии **2**, что связано с наличием дополнительных Н-донорных центров. В работе [95] исследована активность 2-акрилокситиоксантиона **3** как инициатора в реакции фотополимеризации метилметакрилата ($\lambda = 365$ нм). Показано, что фотоиницирующая способность **3** близка к 2-ацетокситиоксантиону. Кроме того, наличие акриловой группы в структуре **3** способствует реакции сополимеризации с ММА. Авторы также приводят доказательства внутримолекулярного тушения возбужденного состояния 2-акрилокситиоксантиона **3** акриловыми мономерами по сравнению с межмолекулярным тушением возбужденных состояний исходного 2-ацетокситиоксантиона. Фотоиницирующая активность полимерного фотоинициатора **4** на порядок выше, чем у смеси соответствующих низкомолекулярных аналогов. Это связывают с эффективным механизмом сенсibilизации, который включает передачу энергии возбуждения из триплетного состояния тиоксантиона в основное состояние соседних фрагментов - морфолино-ацетофенона [96].

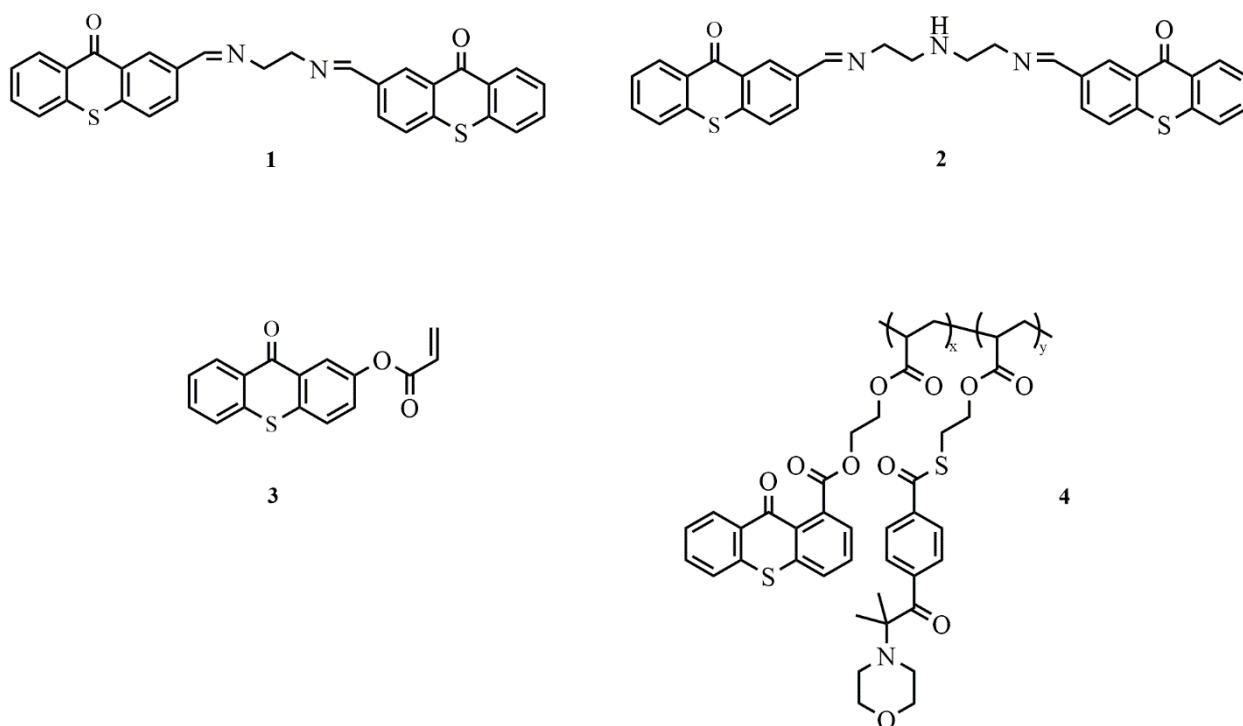


Схема 14. Некоторые представители олигомерных фотоинициаторов.

Большое многообразие, подобных структурам **3** и **4**, фотоинициаторов I и II типов, содержащих функциональные группы бензила, антрахинона, камфорхинона, представлено в обзоре [97]. Указанные макрофотоинициаторы, как правило, в несколько раз эффективнее своих низкомолекулярных аналогов. Однозначного объяснения повышения активности до сих пор не предложено. Возможными причинами такого увеличения активности - более эффективный перенос энергии в олигомерах по сравнению с мономерами (увеличение локальной концентрации инициатора), предотвращение рекомбинации радикалов (стерические препятствия) и др.

1.5.3. Ингибирование радикальной фотополимеризации кислородом

Поскольку фотоотверждение на открытом воздухе, в большинстве случаев, наиболее простой метод получения материалов в промышленных масштабах, проблема ингибирующего действия кислорода является важной для многих областей применения фотополимеризации. Присутствие кислорода в композиции приводит к появлению индукционного периода, снижению скорости полимеризации и уменьшению длины полимерной цепи, что проявляется, в частности, в образовании липкой поверхности на покрытии или, в крайних случаях, в полной неспособности к отверждению [98]. Реакции

с кислородом происходят преимущественно в приповерхностных участках слоя ФПК, где концентрация кислорода составляет $\sim 10^{-2}$ М, тогда как в объеме композиции его содержание - 10^{-3} - 10^{-4} М (для (мет)акрилатов $\sim 10^{-3}$ М [99]). Полимеризация замедляется до тех пор, пока кислород, который растворяется и диффундирует через поверхность, не израсходуется в процессе перекисного окисления (в течение периода индукции). Предполагаемый механизм ингибирования молекулярным кислородом заключается в следующем (Схема 15) [100]:

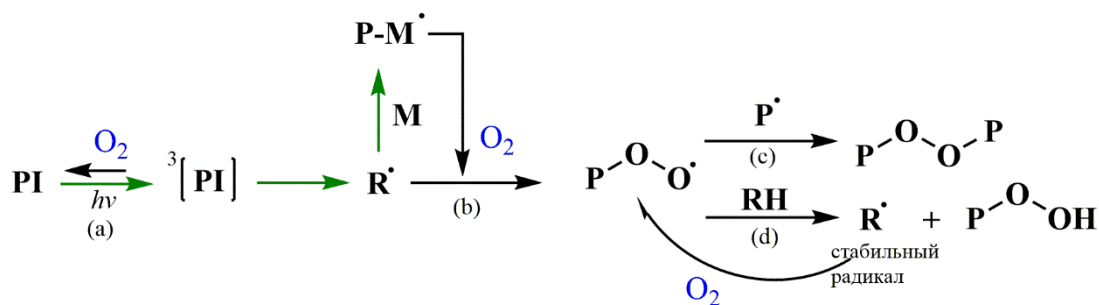


Схема 15. Механизм ингибирования молекулярным кислородом процесса фотополимеризации.

Молекула кислорода, взаимодействуя с фотоинициатором (PI), может тушить фотовозбужденные триплетные состояния PI (стадия **a**), что приводит к снижению выхода первичных иницирующих полимеризацию радикалов ($\text{R}^\bullet$). Кроме того, он может реагировать с первичными радикалами $\text{R}^\bullet$ или радикалами роста ($\text{P-M}^\bullet$) с образованием стабильных пероксидных радикалов ($\text{POO}^\bullet$, стадия **b**). Такие радикалы обрывают полимерные цепи посредством рекомбинации (стадия **c**) (образование пероксидных мостиков, POOP) или путем отщепления водорода от соседней молекулы (стадия **d**) ($\text{POO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{POOH} + \text{R}^\bullet$), где зачастую вновь образовавшийся радикал ($\text{R}^\bullet$) имеет недостаточную реакционную способность по отношению к двойной связи (мет)акрилатных мономеров для возобновления процесса иницирования. Возможность реакции молекулы кислорода с макрорадикалом и обрыв цепи полимеризации существует и после начала полимеризация. Указанные процессы являются контролируемыми диффузией реакциями. Следовательно, степень ингибирования кислородом реакции полимеризации сильно зависит от того, насколько быстро кислород диффундирует в слой ФПК [101]. В высоковязких или толстых слоях процесс накопления кислорода путем диффузии довольно медленный, что приводит к меньшим периодам индукции и в дальнейшем к быстрому росту скорости полимеризации. Напротив, в низковязких ФПК или тонких слоях диффузия кислорода остается

эффективной, вследствие чего достигается низкая конверсия мономера [98]. Взаимодействие радикалов с кислородом в гелеобразном и стеклообразном состоянии ограничено. Степень ингибирования также зависит от химической структуры мономера - акрилаты более чувствительны к ингибированию кислородом, чем метакрилаты [102]. Кроме того, концентрация растворенного кислорода в метакрилатных мономерах ниже, чем в акрилатных, что также приводит к меньшей чувствительности полимеризации метакрилатов к ингибированию кислородом [103]. В отличие от процессов однофотонной полимеризации эффект диффузии кислорода менее важен при двухфотонном инициировании, поскольку процесс протекает не в поверхностном слое, а в объеме композиции. Однако при построении наноструктур присутствие в ФПК растворенного кислорода может повлиять на размер вокселя, а значит и на воспроизводимость размеров, например, линейных элементов. Влияние температуры на ингибирование кислородом неоднозначно: повышение температуры снижает растворимость кислорода, но также снижает вязкость системы полимеризации, что, в свою очередь, улучшает диффузию кислорода. В системах на открытом воздухе доминирует второй фактор, и поэтому ФПК на основе акрилатов, как правило, в большей степени подвержены ингибированию кислорода при более высоких температурах [104].

Из-за огромного научного и практического значения процесса фотополимеризации опубликовано множество работ и патентов, посвящённых способам преодоления ингибирующего действия кислорода, которые подразделяются на физические и химические. К числу физических способов относят: продувку ФПК инертными газами – азот, гелий, углекислый газ [105-107], создание физического барьера против атмосферного кислорода с использованием парафинового воска [108] и прозрачной к излучению плёнки [109].

Химические способы снижения ингибирующего эффекта кислорода можно разделить на две категории: первая основана на добавке доноров или восстановителей в ФПК [110], вторая - на модификации молекулярного состава мономеров [101]. Использование более высокой (до 5 %) концентрации фотоинициатора в ФПК – способ, который давно используется и который в некотором смысле аналогичен увеличению интенсивности излучения, поскольку и тот, и другой метод приводит к более высокой концентрации иницирующих радикалов. Эффективность любого из этих способов

зависит от ряда факторов, таких как продолжительность и интенсивность воздействия светового излучения и строение фотоинициатора. Однако и в этом случае исследователи перед проведением процессов фотополимеризации стараются удалять кислород из системы.

1.5.4. Двухфотонные фотоинициаторы II типа

Как уже было сказано выше, переход от однофотонной фотополимеризации к двухфотонной фотополимеризации значительно увеличивает пространственное разрешение (~ 100 нм) формируемых объектов [111]. Процесс двухфотонной полимеризации позволяет создавать сложную геометрию конечного объекта, сразу «рисую» его в объеме ФПК [112]. К настоящему времени данный метод нашел применение в создании оптических хранилищ данных высокой плотности, создании миниатюрных устройств [113, 114], материалов для фотоники [115], каркасов для роста клеток [116], медицинских имплантатов [117] и др. Для отверждения могут быть использованы материалы различной природы, такие как органо-неорганические композиционные материалы, гидрогели, эпоксидные композиции. Однако большая часть работ посвящена композициям на основе высоковязких метакрилатсодержащих мономеров, отверждаемых по радикальному механизму. В качестве фотоинициаторов двухфотонной полимеризации используют как классические красители (бенгальская роза, эозин, нильский красный), так и некоторые производные бензофенона [118] и тиоксанта [119] (Схема 16).

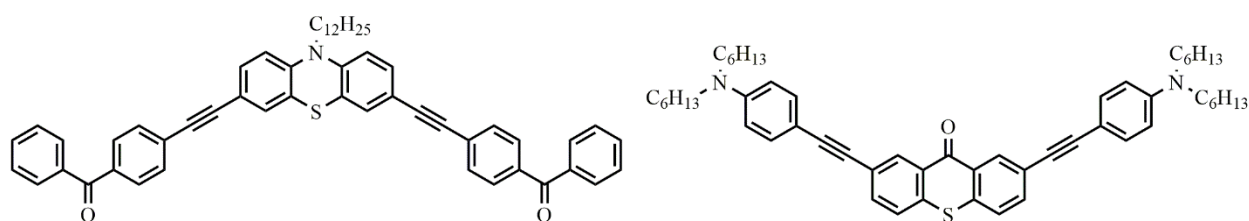


Схема 16. Двухфотонные инициаторы на основе бензофенона и тиоксанта.

Характерными особенностями таких инициаторов являются высокие значения молярного коэффициента экстинкции (ϵ) и сечения двухфотонного поглощения (σ) – величины, определяющей вероятность образования возбужденного состояния молекулы инициатора в условиях двухфотонного возбуждения. Не менее важно пространственное строение молекулы инициатора – функциональные соединения с расширенной π -

системой имеют большую тенденцию к реализации двухфотонного поглощения, а также к увеличению значений σ и к батохромному смещению λ_{max} . Оптимальное значение λ_{max} будет зависеть, прежде всего, от лазерного источника. Например, для Ti:сапфирового лазера, поглощающего в области 800 нм, оптимальное значение $\lambda_{\text{max}} \sim 400$ нм. Модификация структур молекул бензофенона и тиоксанта (Схема 16) смещает максимум поглощения в видимую область (на 10-15 нм), тем самым, давая возможность их использования в процессах двухфотонной полимеризации.

1.5.5. Фотоиницирование полимеризации бис(арилиден)кетоновыми красителями

Бис(арилиден)кетоновые красители относятся к классу еоновых красителей и состоят из кетонного блока, периферийной группы и соединяющего их мостика сопряженных двойных связей. Они являются распространенными инициаторами одно- и двухфотонной полимеризации различных ди- и триакрилатных олигомеров. Подобно о-хинонам и бензофенону, реакция фотовосстановления кетонной группы одной молекулы бисарилиденкетона за счёт отрыва атома водорода от другой молекулы приводит к образованию двух типов радикалов: кетильных и аминокильных (Схема 7 с кетоном Михлера в предыдущей главе). Стерически затрудненный кетильный радикал является относительно стабильным и участвует в реакции обрыва полимерной цепи [120]. Напротив, аминокильный радикал активен по отношению к виниловым мономерам. В этом случае эффективность инициирования зависит от реакционной способности аминокильного радикала, обусловленной природой кетонной и периферийной групп в составе молекулы красителя.

Поскольку бисарилиденкетоны являются инициаторами двухфотонной полимеризации, важное значение приобретают фотофизические свойства инициатора, а именно величина сечения двухфотонного поглощения и квантовый выход флуоресценции (Φ_f). В работе [3] исследован ряд бисарилиденкетонов, отличающихся между собой строением кетонного фрагмента (Схеме 17). Показано, что природа акцепторной части красителя существенно влияет на его инициирующую способность. Для инициаторов на основе циклогексанона **1d** и **1e** наблюдается слабая флуоресценция ($\Phi_f = 10^{-3} - 10^{-4}$) и более короткое время жизни флуоресценции ($t = 0.2$ нс), чем для их цикlopentanоновых аналогов **1b** и **1c** ($\Phi_f = 10^{-1} - 10^{-3}$ и $t = 0.3 - 0.8$ нс). Низкие значения

Φ_f повышают вероятность перехода молекулы в возбужденное триплетное состояние, тем самым, увеличивая вероятность образования иницирующих частиц в процессе реакции фотовосстановления [121]. Это объясняет более широкий интервал рабочих мощностей лазерного излучения при полимеризации смеси триакрилатов в присутствии **1e**, при которых наблюдается лучшая воспроизводимость печатных элементов, по сравнению с полимеризацией с участием других красителей (класс А для **1e**, Схема 17).

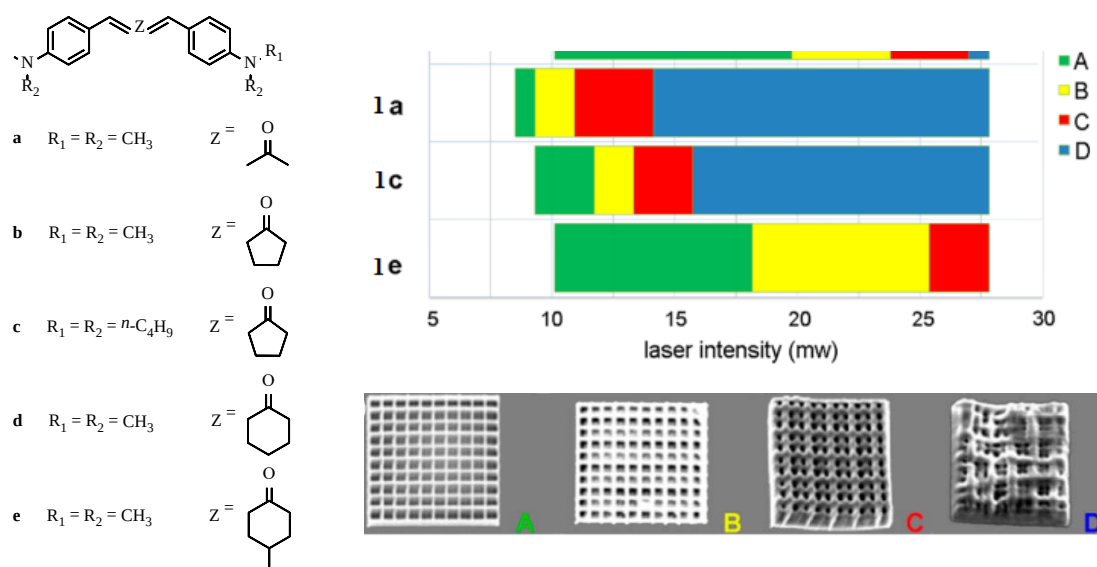


Схема 17. Технологические окна для ФПК, содержащих фотоинициаторы **1a**, **1c** и **1e**. Классы качества структур: А – хорошо разрешенные структуры с тонкими линиями, В – хорошо разрешенные структуры с толстыми линиями, С – структуры со слегка искаженной геометрией, вызванной передержкой экспозиции, D – структуры не поддаются идентификации, передержка экспозиции.

Однако красители с цикlopentanоновым **1c** и ацетоновым **1a** акцепторными блоками обладают большей светочувствительностью: пороги полимеризации составляют 7 и 8 мВ, соответственно. Это связано с тем, что молекулы инициаторов **1a** и **1c** – компланарны, разделение заряда между акцепторными и донорными фрагментами происходит беспрепятственно, соответственно величина σ увеличивается (~ 330 GM), в отличие от **1e**, где из-за непланарности метилциклогексанового кольца снижается степень сопряжения молекулы в целом, что дает более низкие значения σ (191 GM). Замещение атома углерода в положение 4 циклогексанового кольца бисарилиденкетона гетероатомами – сера (**1**) или азот (**2**) (Схема 18) – увеличивает реакционную способность полимеризующейся композиции на основе

ди(триметилолпропан) тетраакрилата по сравнению с незамещенным аналогом [122]. Причем, фотоиницирующая система на основе красителя **1** позволяет достигнуть максимальной конверсии при полимеризации в толстых слоях (~1.4 мм), в то время как полимеризация с участием **2** - в тонких пленках ~ 25 мкм.

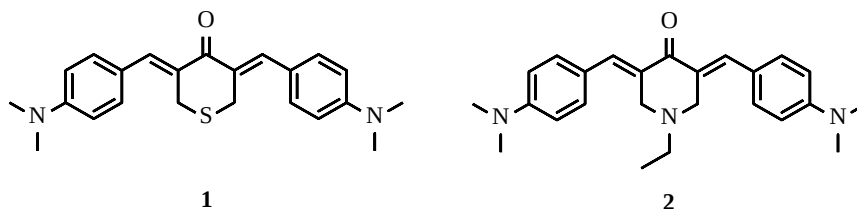


Схема 18. Примеры бис(арилиден)циклогексанонов, содержащих гетероатомом в кетоновом блоке.

Авторами [123] исследовано влияние природы электроно-донорных периферийных групп бисарилиденкетон α нов (Схема 19) на их фотофизические свойства и способность к инициированию однофотонной полимеризации диакрилататрипропиленгликоля. Электронно-донорная способность возрастает в ряду $H < OMe < SMe < N(Me)_2$, поэтому в электронных спектрах наблюдается длинноволновое смещение максимума длины волны поглощения, а также увеличение коэффициента экстинкции соединений, например, от 280 для соединения **1** до $32000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ для **4** на $\lambda_{\text{max}} = 405\text{ nm}$. Однако величина коэффициента экстинкции фотоинициатора не является решающим фактором, определяющим его эффективность. Результаты расчетов изменений свободной энергии Гиббса между триэтаноломином и бисарилиденкетонами показали, что введение электроно-донорных групп приводит к постепенному увеличению энергетического барьера реакции переноса атома водорода. Таким образом, фотоиницирующая система краситель **1** / амин характеризуется слабой эффективностью инициирования (предельная конверсия 40% при облучении композиции LED 405 nm), тогда как при однофотонной полимеризации диакрилататрипропиленгликоля в присутствии систем на основе инициатора **2** и **3** совместно с триэтаноломином предельная конверсия достигает 80%. Однако, в указанной работе отсутствуют сведения об иницирующей способности бисарилитенкетон α нов в условиях двухфотонной полимеризации, что затрудняет их сравнение с другими подобными красителями.

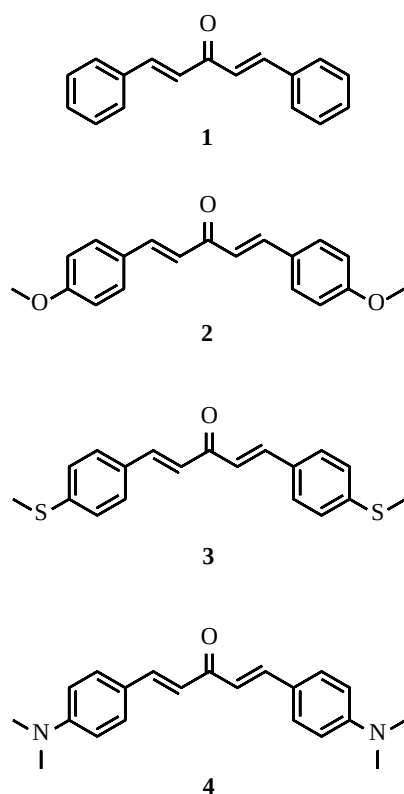


Схема 19. Примеры бис(арилиден)кетонов с различными электроно-донорными периферийными группами.

Интересным решением является введение полимеризационно-способных групп в структуру бисарилиденкетонов (Схема 20) [124, 125, 126]. С участием таких полифункциональных инициаторов можно получать биосовместимые полимерные материалы за счет встраивания молекулы в полимерную сетку.

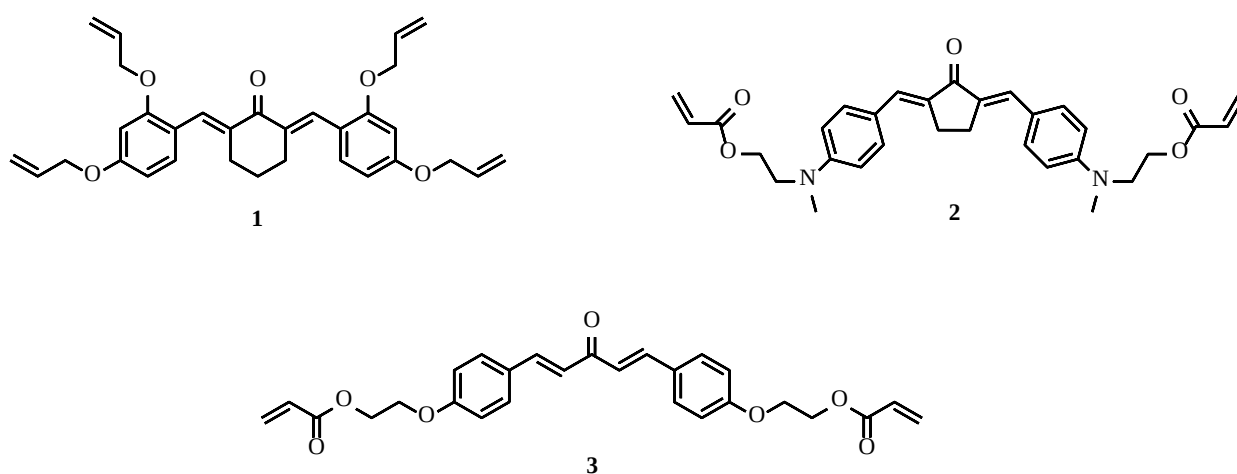
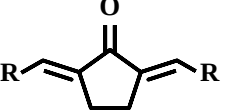
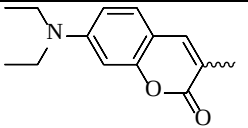
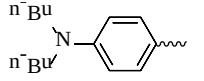
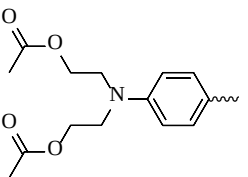
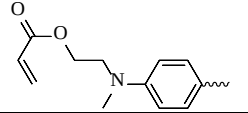
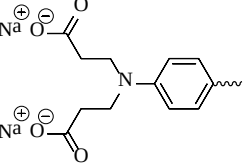
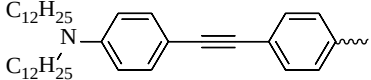


Схема 20. Примеры бис(арилиден)кетонов, содержащие полимеризационноспособные группы.

Стоит отметить, что при полимеризации в присутствии инициаторов **1** и **3** (Схема 20) необходимо участие аминов в качестве доноров водорода, а для **1** еще и ониевого солей (ФПК облучали светом диодного лазера $\lambda = 405$ нм). Из-за ограниченной растворимости инициатора **2** в фотополимеризующуюся композицию добавляли ДМСО; при этом, не требовалось добавление донора водорода. Однако, если в первом случае добавки способствуют повышению реакционной способности композиции, то во втором – могут негативно повлиять на физико-механические свойства конечного полимерного материала. В присутствии инициатора **2** (концентрация 0.1 масс.%) полимеризация смеси олигомеров протекает с большей скоростью и глубиной превращения (до 60 %), чем таковая в присутствии неакрированного аналога (до 40 %). ФПК облучали светом диодного лазера с длиной волны 473 нм. Причем с увеличением содержания **2** в композиции (до 0.3 масс.%) предельная конверсия достигает 80 %. Бисарилиденкетон **3** эффективно инициирует не только фотополимеризацию поли(мет)акриловых олигомеров, но и бутилакрилата ($\lambda = 460$ нм). Причем скорость полимеризации бутилакрилата в присутствии **3** в 2 раза превосходит скорость процесса при участии изопропилтиоксанта. Кроме того, в данном случае **3** может работать как фотоинициатор и сшиватель полимерных цепей.

Некоторые представители данного класса красителей и их использование в двухфотонной полимеризации представлены в таблице 2. Обычно, концентрация бисарилиденовых красителей в таких композициях составляет $\sim 10^{-3}$ М (~ 0.1 масс. %), а максимальное разрешение соответствует нескольким сотням нанометров при приемлемых скоростях записи.

Таблица 2. ФПК на основе замещенных бисарилиденциклопентаноновых красителей для двухфотонной фотополимеризации.

 R =	Мономеры/олигомеры	Добавки	С _{фи} , мМ	б _λ , ГМ	Окно обработки, мВт	Разрешение, нм (скорость сканирования, мкм /с)	Лит.
	Акриловые мономеры: 2-феноксипропан-2-ил акрилат, пентаэритритол триакрилат, эпоксиакрилат	Соинициатор o-Cl-гексаарилбисимидазол (1.5×10 ⁻² М), 3-Меркапто-4-метил-1,2,4- триазол (8.6×10 ⁻² М)	1.7	390 (780 нм)	0.44 - 3.39	142 (44)	[127]
	Акриловые мономеры: триметилпропан триакрилат, этоксилированный (20/3) триметилпропантриакрилат	-	5.7	327 (780 нм)	8 - 26	400 (50)	[3]
	Акриловые мономеры: уретандиметакрилат и лактид-капролактон-метакрилат	-	32	177 (805 нм)	50–180	500 (250)	[128]
	Акриловые мономеры: триметилпропантриакрилат, полиэтиленгликольдиакрилат-400	Диметилсульфоксид	6.6	410 (750–880 нм)	0.13 – 9.31	-	[125]
	SR610 [полиэтиленгликоль (600) диакрилат]	Вода Соинициатор Триэтанолламин (0.1 М)	2.1	287 (800 нм)	0.46 – 4.30	400 (110)	[128]
	Органо-неорганический силикат циркония	ZrO ₂	8.2	370 (800 нм)	5 - 80	5000 (2000)	[130]

1.6. Методы синтеза полифункциональных фотоинициаторов

1.6.1. Синтез бис-*o*-бензохинонов с использованием пространственно-экранированных пирокатехинов и *o*-бензохинонов

o-Хиноны являются многоплановыми структурными объектами в органической химии. Интерес исследователей к таким соединениям обусловлен наличием окислительно-восстановительной трансформации (Схема 21), которая позволяет использовать их в качестве экстрагентов тяжелых металлов [131], лигандов координационной [132] и супрамолекулярной химии [133], антиоксидантов и фотоинициаторов и ингибиторов свободно-радикальных процессов [134] и субстратов для построения нанопористых каркасных полимеров [135].

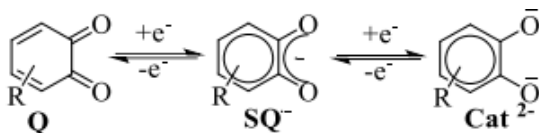


Схема 21. Окислительно-восстановительные трансформации *o*-бензохинона.

Устойчивость данных соединений существенно зависит не только от электронных факторов заместителей, но и от стерической загруженности хиноидного кольца. Наиболее изученными соединениями данного класса являются 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны. Поскольку *трет*-бутильные заместители невозможно трансформировать в дополнительные функциональные группы, то для получения полифункциональных (олигомерных) пространственно-экранированных *o*-хинонов обычно используются реакции нуклеофильного присоединения к *o*-хинону и реакции с участием функциональных производных хинона или пирокатехина.

Роль нуклеофилов, как правило, выполняют различные амины, спирты и тиолы. Получение олигомерных производных возможно по реакции *o*-хинонов, соответственно, с диаминами, дитиолами, диолами и др. Так, при взаимодействии пиперазина с избытком 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона в хлороформе преобладает реакция свободной NH-группы пиперазинового фрагмента промежуточного соединения со второй молекулой хинона. Последующее окисление образовавшегося бис-пирокатехина оксидом свинца дает бис-*o*-бензохинон **1** (Схема 22) [136]. При этом внутримолекулярная циклизация первичного продукта замедляется (выход **2** не

превышает 15 %). Образование продукта **2** наблюдается при эквимольном соотношении реагентов и ацетонитрила в качестве растворителя.

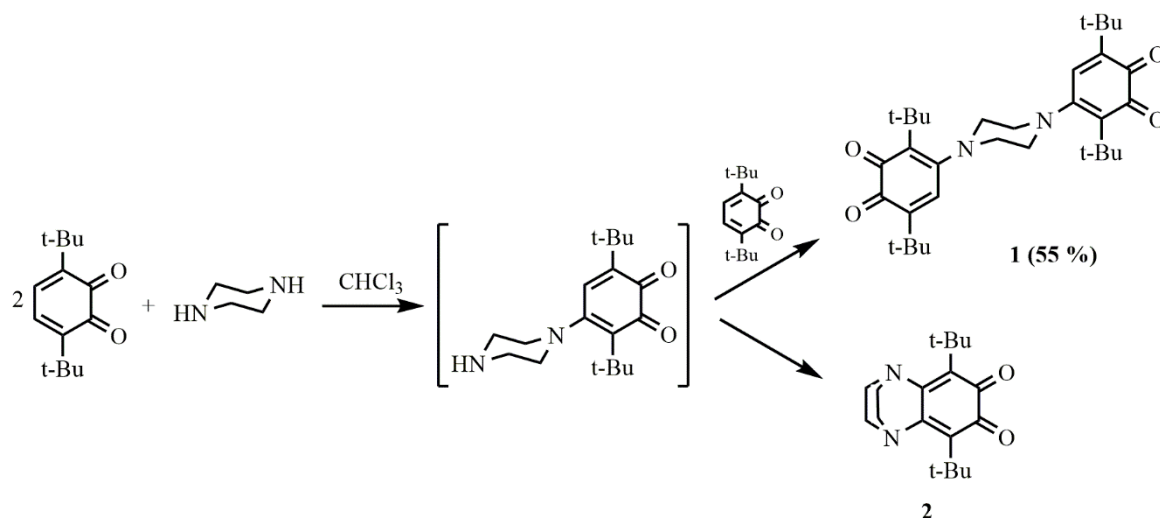


Схема 22

В работе [137] с использованием 1,4-диметантиолбензола был получен бис-пирокатехин **3**, производное 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, с жестким *п*-фениленовым мостиком (Схема 23).

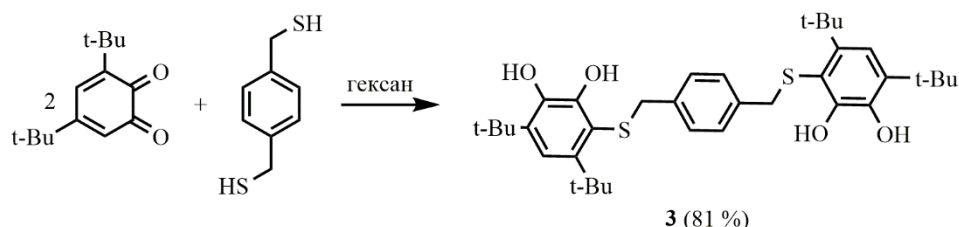
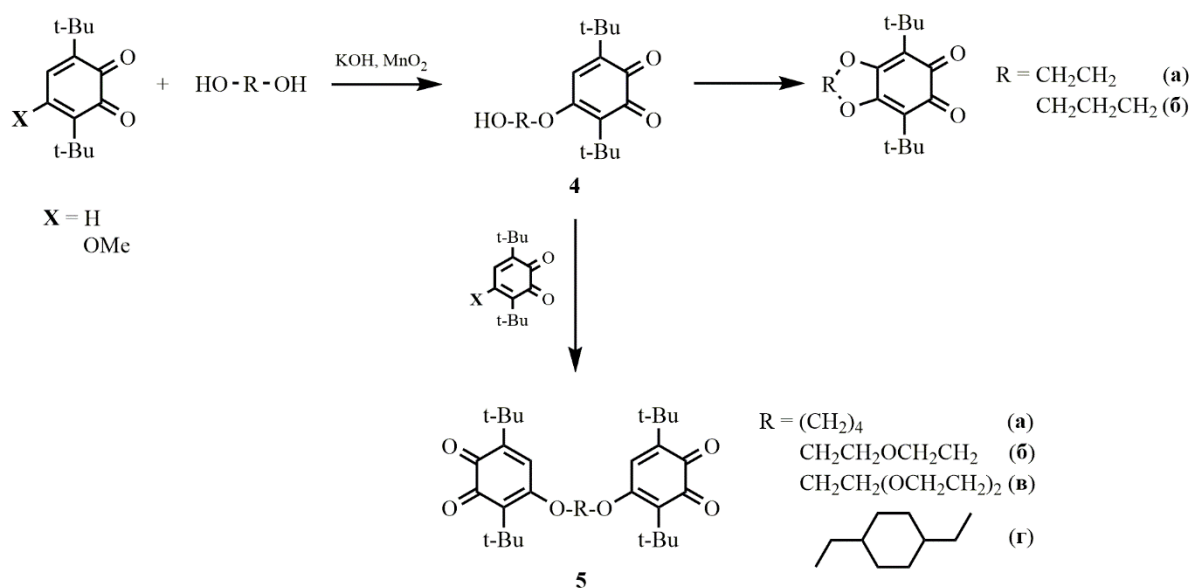


Схема 23

Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с диолами протекает через стадию образования 4-алкоксизамещенного пирокатехина, который сразу окисляется исходным хиноном до продукта **4** (Схема 24) [138]. При этом в реакционной смеси наблюдается образование 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина. Для 1,2-этидиола [139] и 1,3-пропадиола [138] продукт **4** претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием бициклических 4,5-дизамещенных производных (**4а** и **4б** на Схеме 24), в то же время для остальных диолов 4-алкокси-*о*-бензохиноны удастся выделить в индивидуальном виде. Это позволяет провести дополнительную функционализацию второй ОН-группы спиртов и синтезировать бис-*о*-бензохиноны (**5а-г** на Схеме 24). Однако выходы указанных хинонов не превышают 30 % из-за сопутствующих

процессов гидролиза в кислой/щелочной средах или реакции переалкоксилирования, то есть прямой замены одного алкокси-заместителя на другой. Реакция алкоксилирования 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона также была проведена при использовании в качестве исходного хинона 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Схема 24). Данный процесс предпочтителен по сравнению с нуклеофильным 1,4-присоединением к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону в связи с быстротой реакции, экономичностью расходования *о*-бензохинона (его необходимо в 2.5 раза меньше), отсутствием стадии окисления промежуточного пирокатехина и, соответственно, побочного пирокатехина.



Помимо 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, также в качестве функционализированного субстрата используют amino- и формилзамещенные пирокатехины. Способность аминогруппы вступать в реакцию конденсации с карбонильными соединениями была использована авторами [140] для получения имино-биспирокатехинов и соответствующих бис-*о*-бензохинонов (Схема 25). Выбор карбонильного компонента определяет структуру конечного продукта: для производного диацетила при окислении пирокатехина **6** выделили бис-*о*-бензохинон **7**, тогда как для глиоксаля реакция не останавливается на данной стадии и протекает с образованием замещенных индолов **8**.

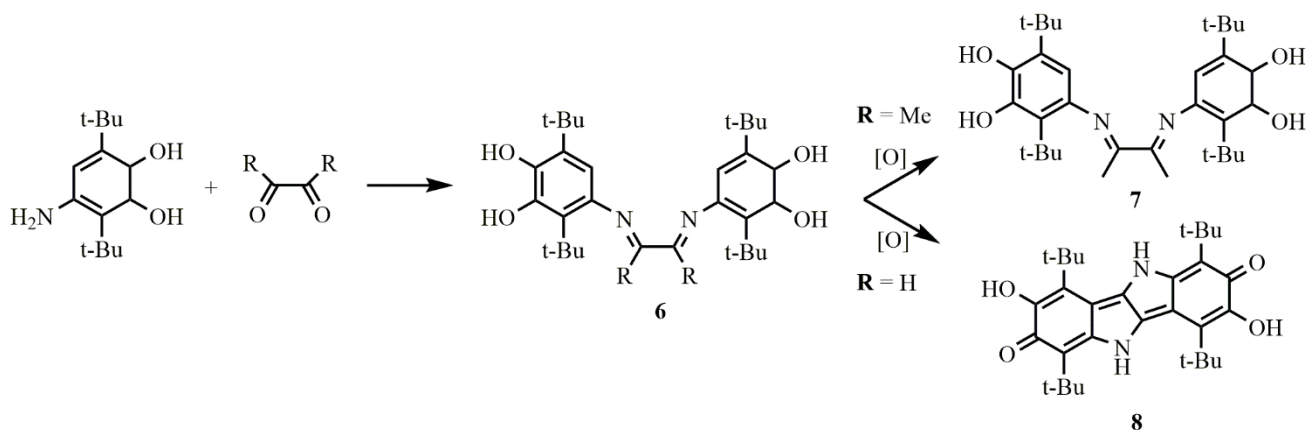


Схема 25

Взаимодействие катехоальдегида **9** с гидразин гидратом в спиртовой среде приводит к получению бис-катехоальдимина **10** (Схема 26) [141]. Соединение **10** имеет плоскую структуру, благодаря наличию внутримолекулярных водородных связей $OH \cdots N$. При окислении **10** происходит нарушение единой π -системы, позволяющее катехолатным фрагментам беспрепятственно вращаться относительно связи $C_{ar}-C_N$, в результате чего полученный хинон **11** стабилен и имеет неплоскую структуру.

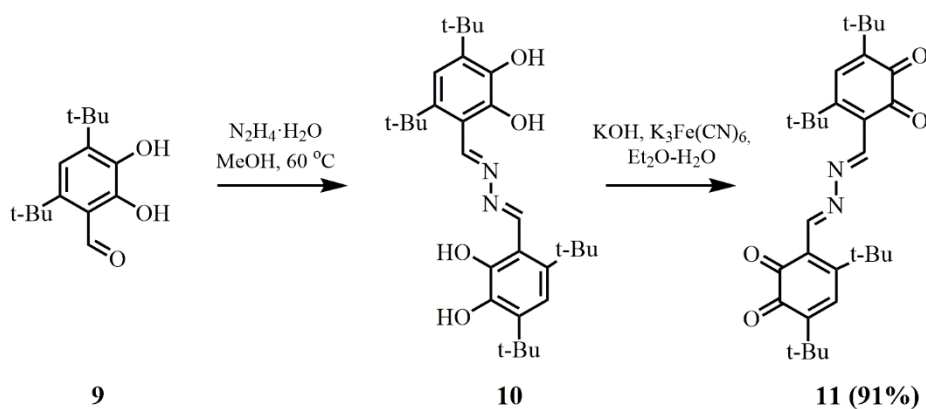


Схема 26

Следует отметить, что при синтезе представленных выше олигомерных производных пространственно-экранированных пирокатехинов/хинонов отсутствовала стадия введения защитных групп. Однако в литературе известны примеры, где данная стадия необходима, поскольку наличие защитных групп предотвращает нежелательные трансформации OH группы пирокатехина в ходе проведения основной реакции [142-144]. Ни один из представителей бис-*o*-хинонов не был использован в качестве фотоинициатора свободно-радикальной полимеризации. Это может быть связано с неустойчивостью *o*-хиноновых форм в различных растворителях или мономерах, малым

потенциалом восстановления, низкой реакционной способностью в процессах фотовосстановления и др.

1.6.2. Синтез хинон-метакрилатов

Введение (мет)акрилатных групп в структуру любой молекулы фотоинициатора – это один из способов ограничения миграции инициатора из конечного полимера. Полученный в присутствии такого инициатора полимер может иметь улучшенные физико-механические свойства и обладать свойствами биосовместимости. Необходимо отметить, что работ, посвящённых синтезу и исследованию (мет)акрилатсодержащих незамещённых *o*-хинонов, значительно больше [145-147], чем пространственно-экранированных. При этом гомополимеризация таких *o*-хинонов-мономеров не всегда возможна. В работе [148] *o*-хинонметакрилат **14** был получен из 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона **12** при его взаимодействии с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии соли тетрабутиламмония в бензоле (Схема 27). Выход **14** составил 72%. В ходе реакции также образовывался *n*-хинонметакрилат **13**. Сведений о гомополимеризации **14** в статье не представлено.

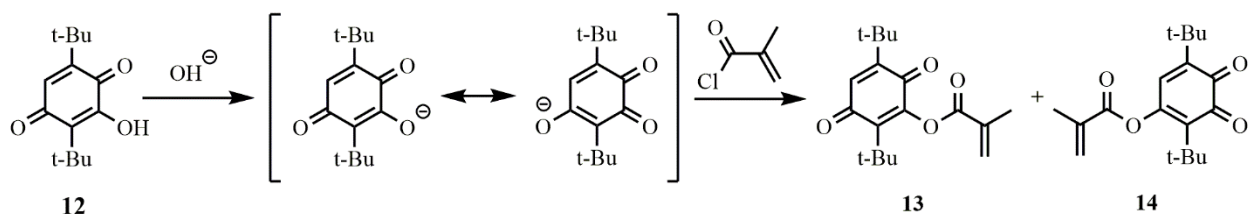


Схема 27.

Введение метакрилового фрагмента возможно также путем прямого алкоксилирования 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона 1-гидроксиметакрилатом (ГЭМА) (Схема 28) [149]. Полученный *o*-хинонметакрилат **15** в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70°C полимеризуется до полихинонметакрилата с максимальной ММ ~ 65000 (в массе).

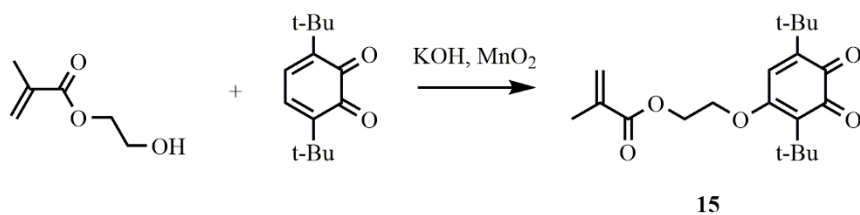


Схема 28

По реакции алкоксилирования 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона был получен норборненсодержащий *о*-хинон **16**, способный полимеризоваться в условиях метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса (Схема 29) [150]. Синтезированный полихинон **17** имеет ММ ~30000.

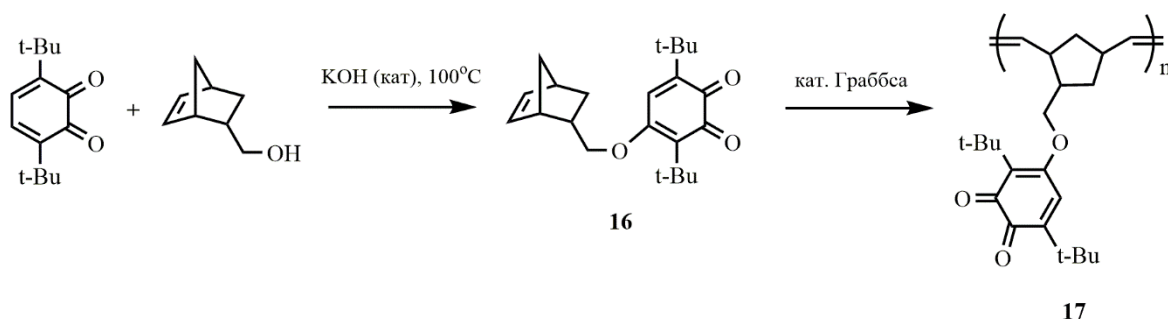


Схема 29

Во всех представленных выше соединениях хиноновые фрагменты сохраняют все химические свойства хинонов - на их основе были получены металлосодержащие комплексы Mn, Sb и K, соответственно. Также была изучена реакционная способность мономера **15** в реакции радикальной термосополимеризации с бутилакрилатом и бутилметакрилатом [151], где он проявляет себя и как мономер, и как ингибитор. Кроме того, как *о*-хинонметакрилат **15**, так и его полимер способны фотовосстанавливаться в присутствии доноров водорода [152].

1.6.3. Методы формирования протяженных π -систем.

Полифункциональные двухфотонные фотоинициаторы

Однофотонные радикальные инициаторы характеризуются низкими значениями сечения двухфотонного поглощения σ (например, для УФ-инициатора Irgacure 184 значения σ , определенные по методу Z-сканирования, составляет 23 GM [153]), поэтому для реализации двухфотонной полимеризации в слое ФПК, содержащей такие

фотоинициаторы, требуется высокая мощность возбуждения и длительное время воздействия, что часто приводит к повреждению полимерных конструкций. Достижение приемлемых значений σ возможно при введении в молекулу инициатора диполярных или квадрупольных хромофоров, содержащих плоские π -системы с большой длиной сопряжения и сильными донорами и/или акцепторами [154]. Увеличение длины сопряжения между уже существующими π -системами возможно посредством реакции Виттига (Схема 30) [155].

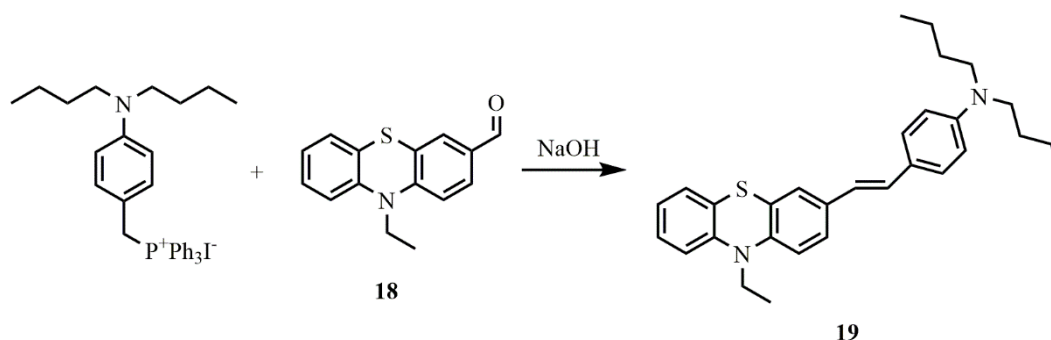


Схема 30

В качестве соли фосфония в данном случае выбран [4-(*N,N*-ди-*n*-бутиламино)бензил]трифенилфосфоний иодид, обладающий сильной электронодонорной способностью и хорошей растворимостью в большинстве органических растворителях. При взаимодействии соли фосфония с альдегидом **18** в присутствии NaOH были выделен продукт **19**. Подобный подход применен также в работе [156]. Для превращения образующегося и нежелательного *цис*-изомера в требуемый *транс*-продукт обычно необходима последующая реакция изомеризации с участием йода [157]. Еще одним методом образования мостиков с двойной связью является реакция сочетания Хека между арилгалогенидами и терминальными алкенами, катализируемая комплексами палладия. В работе [158] был получен мультиполярный краситель, содержащий инденофлуоренильные фрагменты **21** в результате тройной реакции Хека между 2-бром-8-дифениламиноинденофлуореном **20** и трис(4-винилфенил)амином (Схема 31) в присутствии ацетата палладия.

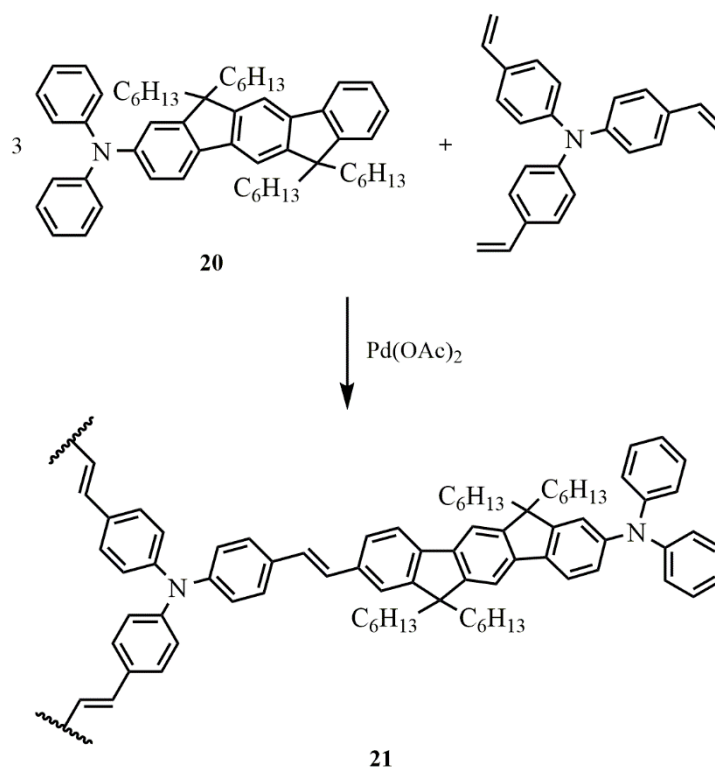


Схема 31

Реакция сочетания Соногаширы используется для введения алкиновых групп в основную цепь сопряжения молекул двухфотонных инициаторов [119]. Наиболее простой и экономичный способ увеличения длины сопряжения между π -системами – использование классической реакции альдольной конденсации. Такой метод часто применяют при синтезе структур бензилиденкетонных красителей [129, 159, 160]. В качестве метиленового компонента обычно выступают алифатические или циклические кетоны, в том числе с гетероатомами в цикле и функциональными группами (например, NH_2). Карбонильной компонентой служат замещенные бензальдегиды. Реакция протекает в сильнощелочной водной или спиртовой среде (Схема 32, продукт 22).

Для снижения миграционных характеристик инициаторов также вводят (мет)акрилатные группы посредством функционализации периферийных блоков синтезированных бензилиденкетонных красителей (Схема 32, продукт 23) с участием хлорангидридов (мет)акриловых кислот в присутствии оснований [125, 126].

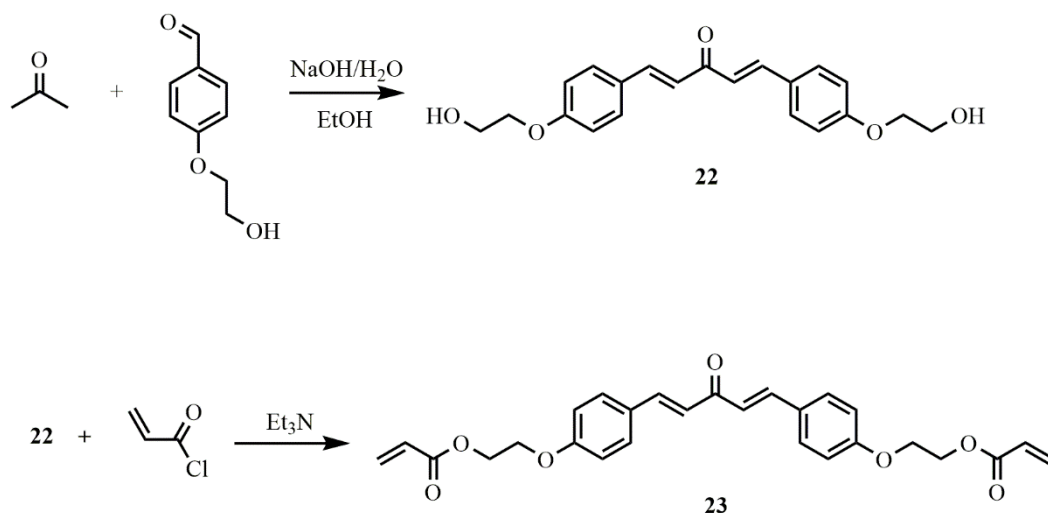


Схема 32 [126]

Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных однозначно свидетельствует о том, что в последние годы достигнут существенный прогресс в области стереолитографического синтеза 3D-объектов методами одно- и двухфотонной фотополимеризации. Каждый из указанных методов предполагает построение объекта с определенным разрешением, которое ограничивается толщиной слоя в случае однофотонного процесса (DLP-стереолитография) и размером вокселя в случае двухфотонной полимеризации (DLW-фотолитография). В обзоре описаны методики, благодаря которым возможно достичь высокой точности построения микроструктур. Все они основаны либо на приборной настройке режимов стереолитографии (DLW-STED процесс), либо на использовании ингибиторов ФПК (двухволновая полимеризация). Состав ФПК, в частности природа фотоинициатора, позволяет обеспечить чувствительность ФПК к подходящему иницирующему излучению. Возможность совместить в одной структуре фотоинициатора несколько функциональных групп (хромофорная или (мет)акрилатная) позволяет достичь таких преимуществ, как повышение светочувствительности ФПК и вместе с тем реакционной способности композиции, ограничить или вовсе исключить миграцию низкомолекулярных компонентов из готовой полимерной продукции. В обзоре приведены методы синтеза таких полифункциональных соединений.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение результатов состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен синтезу полифункциональных однофотонных фотоинициаторов на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов и исследованию их активности в реакциях фотовосстановления и фотоинициирования радикальной полимеризации олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 в массе и в присутствии добавок. ФПК на основе полифункциональных *o*-бензохинонов исследованы в условиях стереолитографического синтеза 3D-объектов методом DLP. Во втором разделе рассмотрен синтез полифункциональных фотоинициаторов на основе несимметричных и симметричных бисарилиденциклопентанонов. Исследована их реакционная способность в одно- и двухфотонной фотополимеризации пентаэритрита триакрилата (ПЭТА). Приведены результаты стереолитографического синтеза 3D-микроструктур методом лазерной DLW-литографии и данные по наименьшим возможным размерам объемного и линейного элементов. Исследована миграция непрореагировавшего инициатора из полимера и биосовместимость полученных полимеров.

2.1. Полифункциональные фотоинициаторы на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов.

2.1.1. Синтез полифункциональных *o*-бензохинонов. Реакция трансэтерификации.

Для синтеза полифункциональных *o*-бензохинонов – бис-*o*-бензохинонов и (мет)акрилатсодержащих *o*-хинонов – необходимо предварительно получить их восстановленные формы – пирокатехины требуемой структуры. Ранее было показано, что 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **25** является отличным структурным блоком для синтеза функционализированных 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехинов без использования защитных групп [161]. Катехолэфир **25** был получен при восстановлении альдегида **9** в среде MeOH и последующей обработкой реакционной смеси серной кислотой (Схема 33) [162]. Промежуточным соединением в подобных реакциях является бензильный карбокатион **24** (протонированная форма *o*-хинонметида [163]), который может неселективно взаимодействовать с О-нуклеофилами (например, спиртом, водой или уксусной кислотой) (Схема 33). Этот способ применим для синтеза мономерных пирокатехинов – эфиров простых спиртов (например, EtOH, *i*-PrOH, *t*-BuOH), для

которых требуется большой избыток спирта. Нами было показано, что проведение реакции соединения **9** с эквивалентными количествами диола (на примере реакции с гександиолом-1,6) в уксусной кислоте приводит к смеси продуктов **26** - **28**, основным из которых является бензиловый спирт **26** (Схема 33).

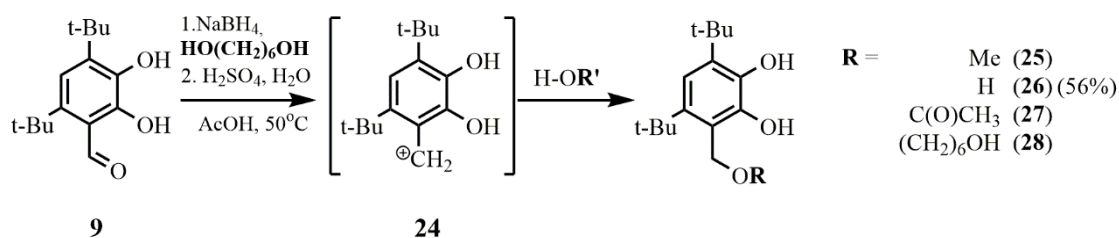


Схема 33

В работах [87, 161] было показано, что катехолэфир **25** можно использовать в качестве алкилирующего агента гетероциклических соединений и 1,3,5-триметоксибензола в мягких условиях (AcOH, 50°C). Аналогично, алкилирование обеих гидроксильных групп диола должно приводить к образованию биспирокатехинов. Таким образом, описанный процесс образования олигомерных простых эфиров является аналогичным реакции переэтерификации для сложных эфиров и может быть назван реакцией трансэтерификацией.

Взаимодействие катехолэфира **25** (2 экв.) с гександиолом-1,6 (1 экв.) в присутствии 1.5 М AcOH-*d*₄ приводит к смеси продуктов (Схема 34, соединения **25** - **28**), при этом установление равновесия (молярное соотношение «**25** : (**27** + **28**) : **26**» составляет 3.0 : 2.6 : 1.0) достигается в течение 2 часов. Проведение реакции в CDCl₃ в присутствии AcOH-*d*₄ при 45°C приводит к образованию смеси продуктов. В ЯМР-спектре реакционной смеси наблюдается уменьшение интенсивности сигналов при 1.34 (*t*-Bu), 3.48 (OMe), 4.91 (CH₂), 6,84 (C_{арил}-H) м.д. (соединение **25**) и увеличение интенсивности сигналов при 1.35, 4.93 (*t*-Bu- и CH₂-группы продуктов **26** и **28** соответственно), 5.46 м.д. (CH₂-группа в соединении **27**) и при 3.44 м.д. (MeOD) (Рис. 8). Кинетические кривые расхода **25** и накопление продуктов переалкоксилирования представлены на рисунке 9. Они являются характерными для обратимых реакций. Таким образом, можно предполагать, что в системе устанавливается набор равновесий, отраженных на Схеме 34.

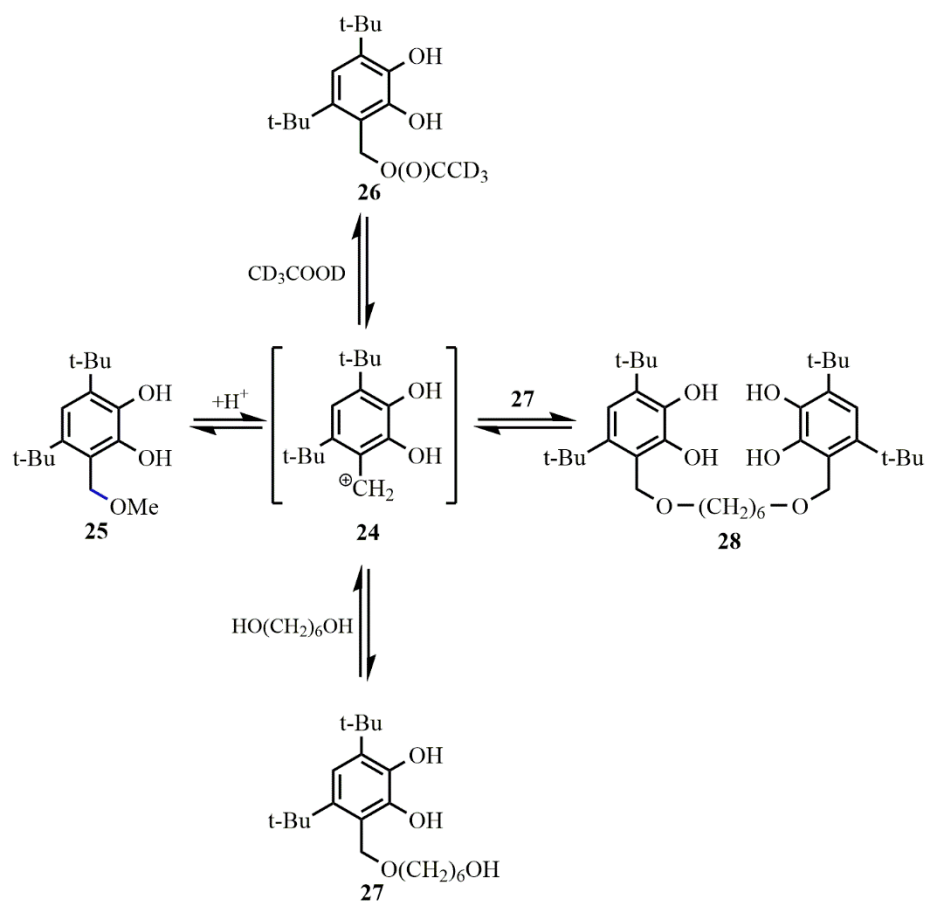


Схема 34

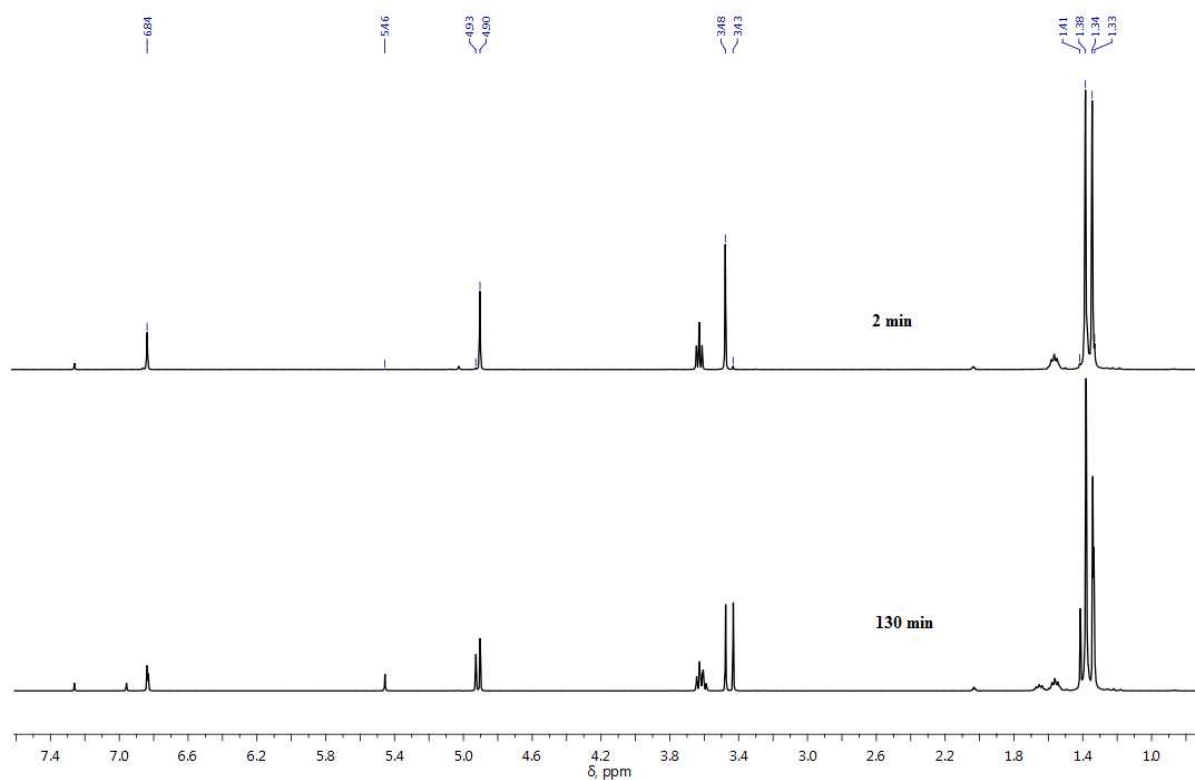


Рис. 8. Спектр ЯМР ^1H через 2 и 130 мин после начала реакции трансэтерификации системы пирокатехин **25** – гександиол -1,6 - $\text{AcOH}-d_4$ (1.5 M) в CDCl_3 .

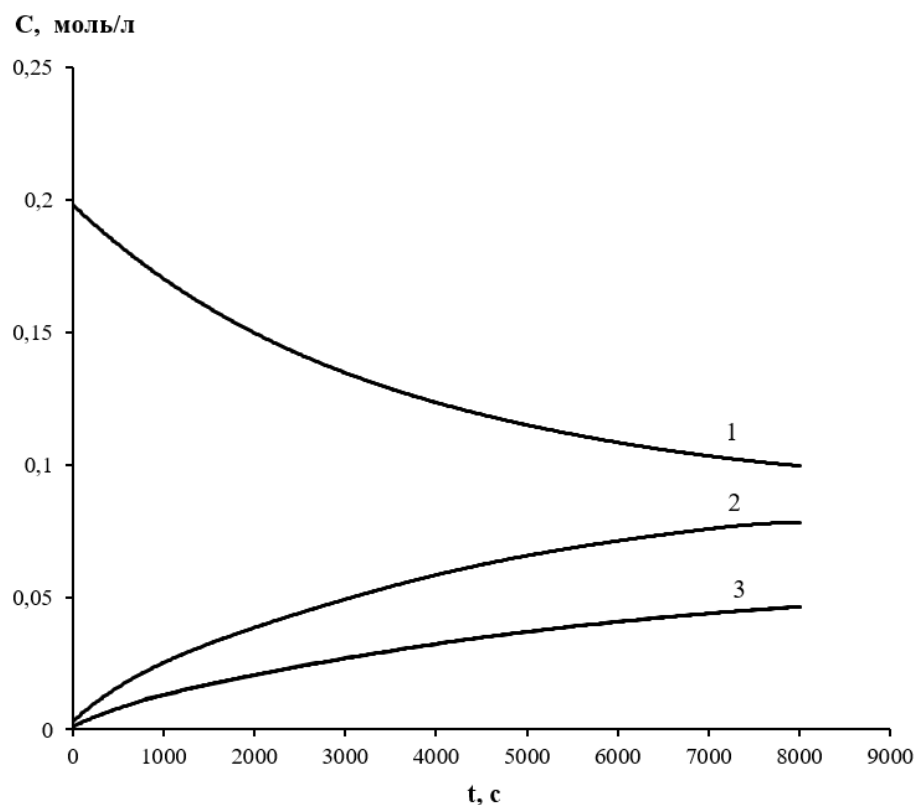


Рис. 9. Кинетические кривые расхода пирокатехина **25** (1) и накопления продуктов **27** и **28** (2) и **26** (3) в ходе реакции трансэтерификации пирокатехина **25** гександиолом-1,6 (CDCl_3 , 1.5 М AcOH-d_4 , 45°C).

Уменьшение содержания AcOH-d_4 в системе приводит к увеличению времени достижения равновесия в системе. Однако стоит отметить, что при этом содержание продуктов переалкоксилирования возрастает. Реакция протекает медленнее в отсутствие AcOH-d_4 и полностью прекращается при добавлении оснований, таких как триэтиламин. Таким образом, получить высокий выход целевого продукта в указанных условиях трудно. Проведение реакции в отсутствие уксусной кислоты (дополнительного нуклеофила) позволяет упростить схему до последовательного алкилирования спиртовых групп диола (Схема 35). Данные ^1H -ЯМР подтверждают возможность протекания процесса: конверсия соединения **25** составляет 15 % за 1 час при 45°C в CDCl_3 , при этом в качестве кислоты, вероятно, выступает сам катехолэфир. Сместить равновесие в сторону продуктов переалкоксилирования можно, удаляя из системы образующийся метанол. Нагревание смеси соединения **25** с диолами (этиленгликоль, пропандиол-1,3, бутандиол-1,4, пентандиол-1,5, гександиол-1,6, диэтиленгликоль) при 65°C в CHCl_3 с медленным упариванием системы приводит к образованию желаемых соединений **28** - **33** (Схема 35). Таким образом, присутствие кислотно-гомогенного

катализатора в реакционной смеси (AcOH-d_4) не позволяет достичь высоких выходов продукта, в то время как в его отсутствие выход бис-пирокатехинов **28** - **33** достигает 60 - 87%.

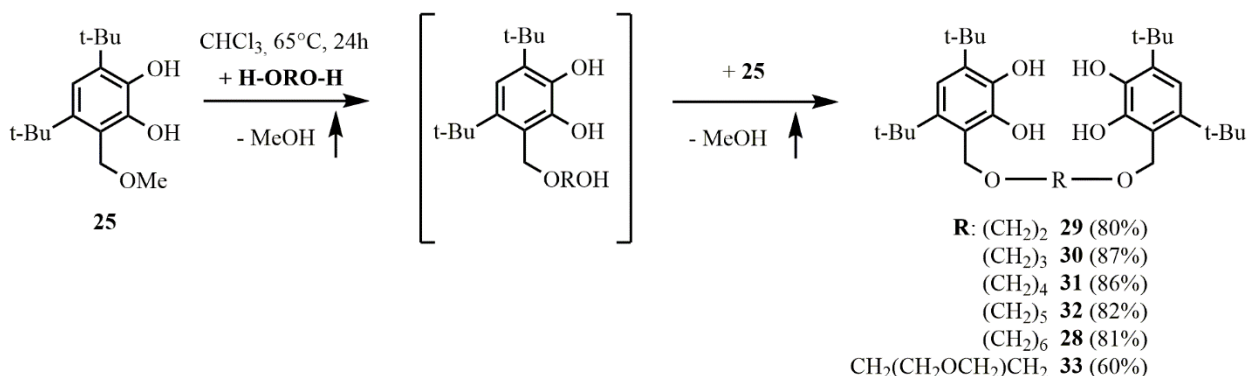
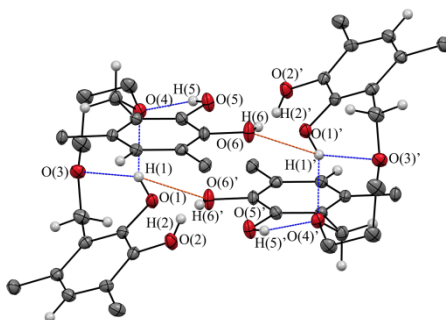


Схема 35

Бис-пирокатехины **28** - **33** выделены в индивидуальном виде с высокими выходами (60 - 87 %) перекристаллизацией из гексана и охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии, а для соединений **30**, **31** и **33** выращены монокристаллы и проведены рентгеноструктурные исследования (Рис. 10). В кристаллах бис-пирокатехинов наблюдаются два типа водородных связей – внутри- и межмолекулярные. Внутримолекулярные водородные связи фиксируют конформацию катехолэфиров, в которой атом кислорода эфирного фрагмента повернут в сторону ОН-групп пирокатехинового фрагмента – двухгранный угол $\text{O}(3)\text{C}(7)\text{C}(6)\text{C}(1)$ находится в диапазоне $36.0\text{-}65.3^\circ$, таким образом, расстояние $\text{O}(1)\cdots\text{O}(3)$ (а также $\text{O}(4)\cdots\text{O}(5)$ в **30** и $\text{O}(5)\cdots\text{O}(6)$ в **33**) в кристаллах составляет $2.57 - 2.83\text{ \AA}$, что значительно меньше аналогичного расстояния в 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)-*о*-бензохиноне (расстояние $\text{O}(2)\cdots\text{O}(3)$ составляет $3.07\text{ \AA}$, а угол $\text{O}(3)\text{C}(7)\text{C}(6)\text{C}(1)$ 77.8°), в котором данные водородные связи отсутствуют [162].



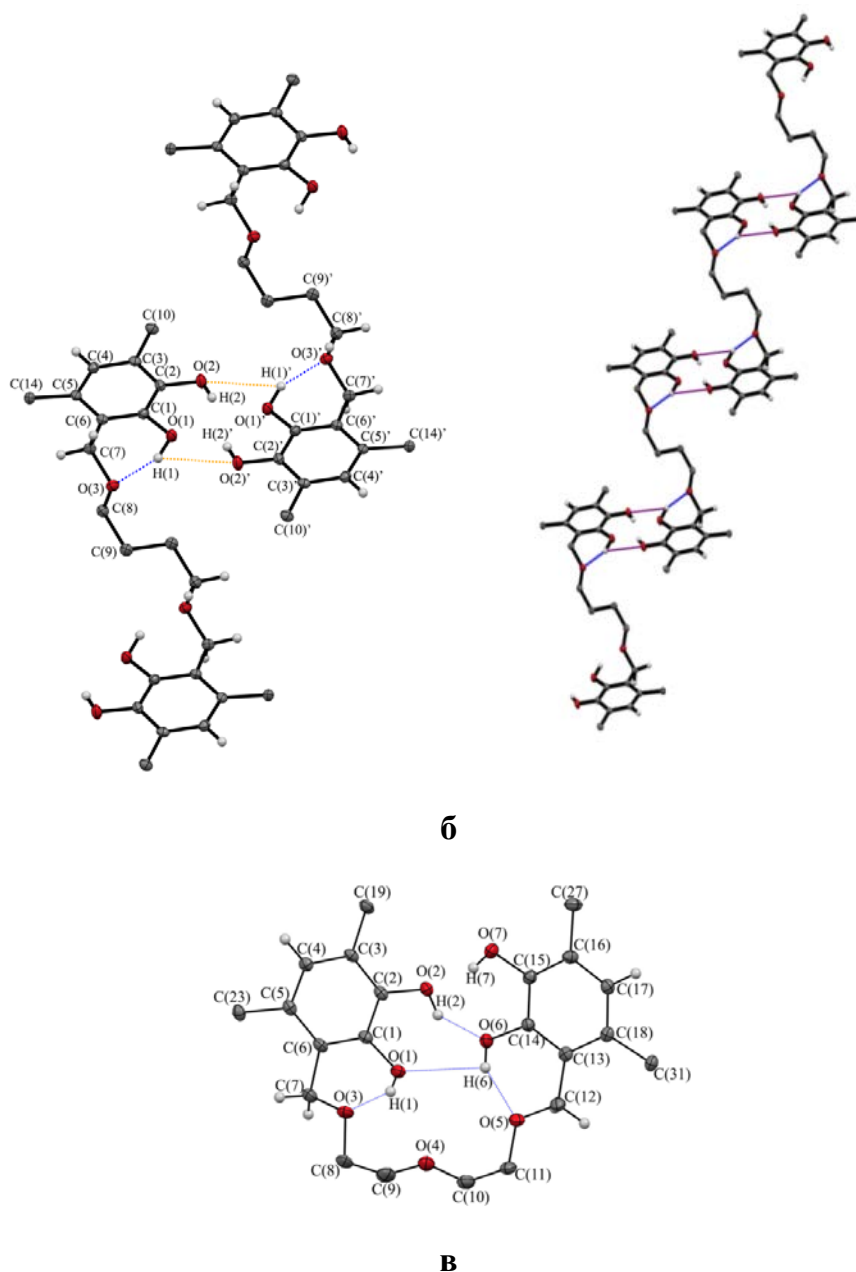


Рис. 10. Молекулярные структуры соединений **30** (а), **31** (б), **33** (в). Тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 30%. Атомы водорода (за исключением ОН-групп) для ясности не показаны.

Согласно ЯМР-исследованиям в $\text{DMSO}-d_6$ пирокатехиновые фрагменты во всех полученных соединениях являются эквивалентными - наблюдаются синглетные сигналы от *трет*-бутильных групп (при 1.28-1.29 и 1.31-1.32 м.д.), метиленовых группы при 4.63-4.70 м.д., $\text{C}_{\text{арил}}\text{-H}$ при 6.69-6.71 м.д., а также сигналы ОН-групп при 7.79-7.81 м.д. и при 7.92-7.96 м.д., свидетельствующие о наличии внутримолекулярных водородных связях средней силы, сохраняющихся в растворе. Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии также подтверждают эквивалентность пирокатехиновых фрагментов в растворе.

Окисление полученных бис-пирокатехинов с помощью феррицианида калия в щелочной среде (Схема 4) приводит к образованию с высокими выходами соответствующих бис-*o*-бензохинонов **34** - **39** с гибкими $\text{CH}_2\text{O-R-OCH}_2$ мостиковыми группами между хиноидными фрагментами.

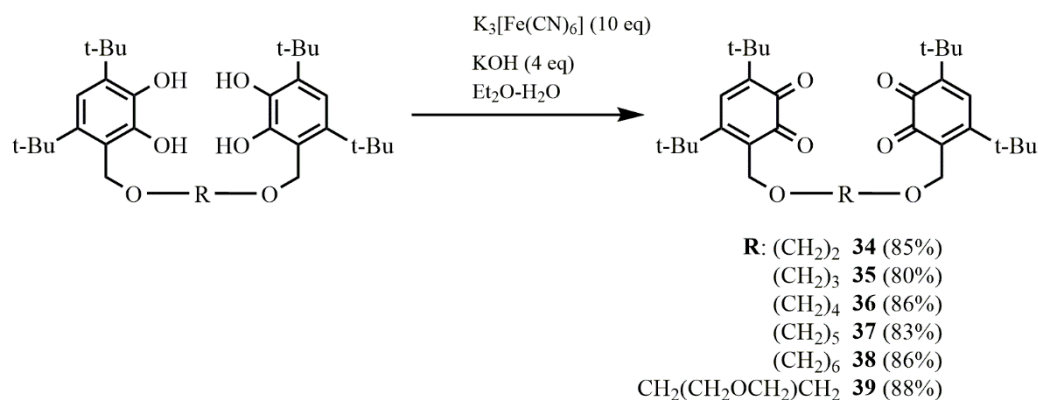


Схема 36

Строение полученных соединений установлено с использованием ЯМР, ИК, УФ-спектроскопий. *o*-Хиноны **34**, **36**, **38** и **39** были выделены в кристаллическом виде, для них были выращены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Молекулярное строение *o*-бензохинонов **34**, **36**, **38** и **39** в кристаллическом состоянии показано на рисунках 11-14. Согласно рентгеноструктурным данным, в кристаллической ячейке бис-*o*-бензохинона **34** находятся две независимые молекулы (Рис. 11), отличающиеся геометрией мостика $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ между *o*-хиноновыми фрагментами. Обе эти молекулы симметричны с центром инверсии в середине связей $\text{C}(8\text{A})-\text{C}(8\text{A})'$ и $\text{C}(8\text{B})-\text{C}(8\text{B})'$, соответственно. В отличие от **34**, в бис-*o*-бензохинонах **36**, **38** и **39** кристаллическая ячейка содержит только одну независимую молекулу. Молекулы соединений **36** и **38** (Рис. 12 и 13) симметричны с центром инверсии в середине связей $\text{C}(9)-\text{C}(9)'$ и $\text{C}(10)-\text{C}(10)'$, соответственно. Молекула **39** (Рис. 14) симметрией не обладает. *o*-Хиноны **35** и **37** выделены в виде красного масла.

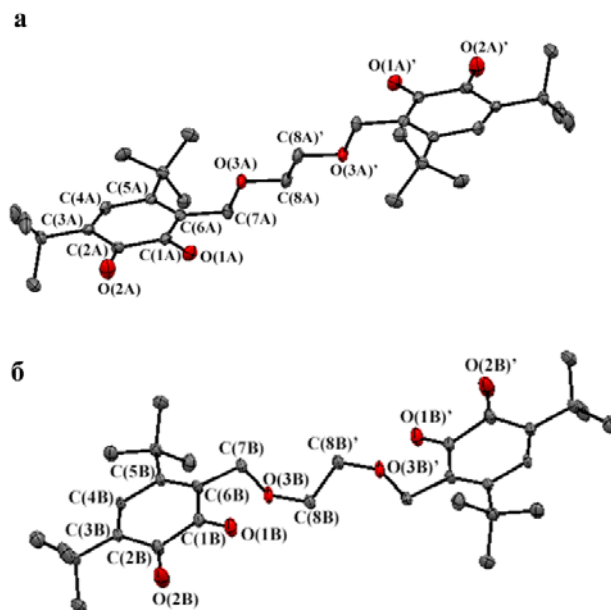


Рис. 11. Молекулярное строение молекул бис-*o*-бензохинона **34**. Тепловые эллипсоиды 50%-ой вероятности. Атомы водорода не показаны.

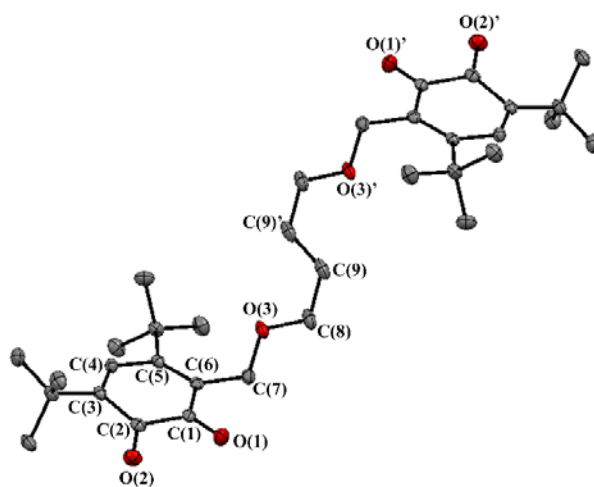


Рис. 12. Молекулярное строение бис-*o*-бензохинона **36**. Тепловые эллипсоиды 50%-ой вероятности. Атомы водорода не показаны.

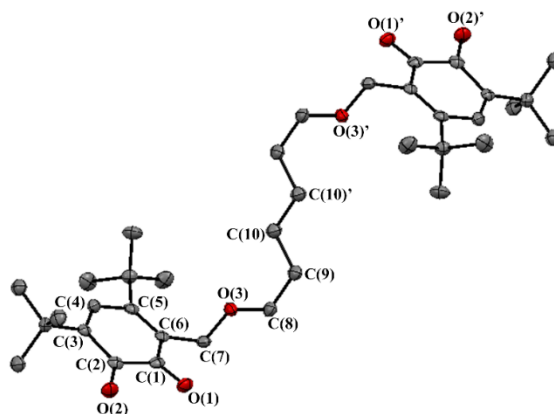


Рис. 13. Молекулярное строение бис-*o*-бензохинона **38**. Тепловые эллипсоиды 50%-ой вероятности. Атомы водорода не показаны.

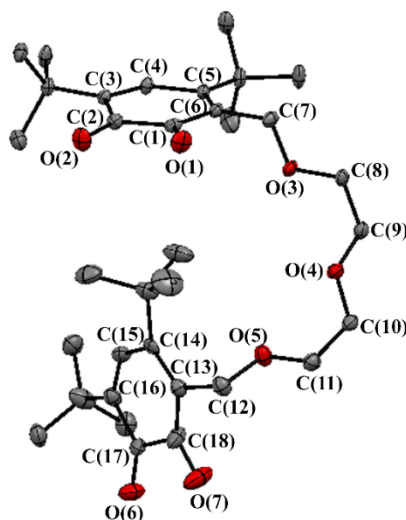


Рис. 14. Молекулярное строение бис-*o*-бензохинона **39**. Тепловые эллипсоиды 50%-ой вероятности. Атомы водорода не показаны.

Аналогично, по реакции трансэтерификации **25** с гидроксилсодержащими мономерами пентаэритрита триакрилата (ПЭТА) и ГЭМА синтезированы новые катехол(мет)акрилаты **40** и **42**, соответственно (Схема 37). Соединение **40** удалось выделить в виде аморфного порошка белого цвета, пирокатехин **42** выделили в виде светло-желтого масла. Дальнейшее окисление пирокатехина **40** с помощью феррицианида калия в щелочной среде приводит к образованию соответствующего хинонметакрилового мономера **41** в виде кристаллического порошка зеленого цвета (Схема 37). Стоит отметить, что для предотвращения возможности гидролиза сложноэфирных групп в щелочной среде в процессе окисления пирокатехиновых фрагментов для окисления **42** до **43** была использована система $I_2-K_2CO_3$ в диэтиловом

эфире. Структура полученных соединений установлена с использованием ЯМР, ИК, УФ-спектроскопий.

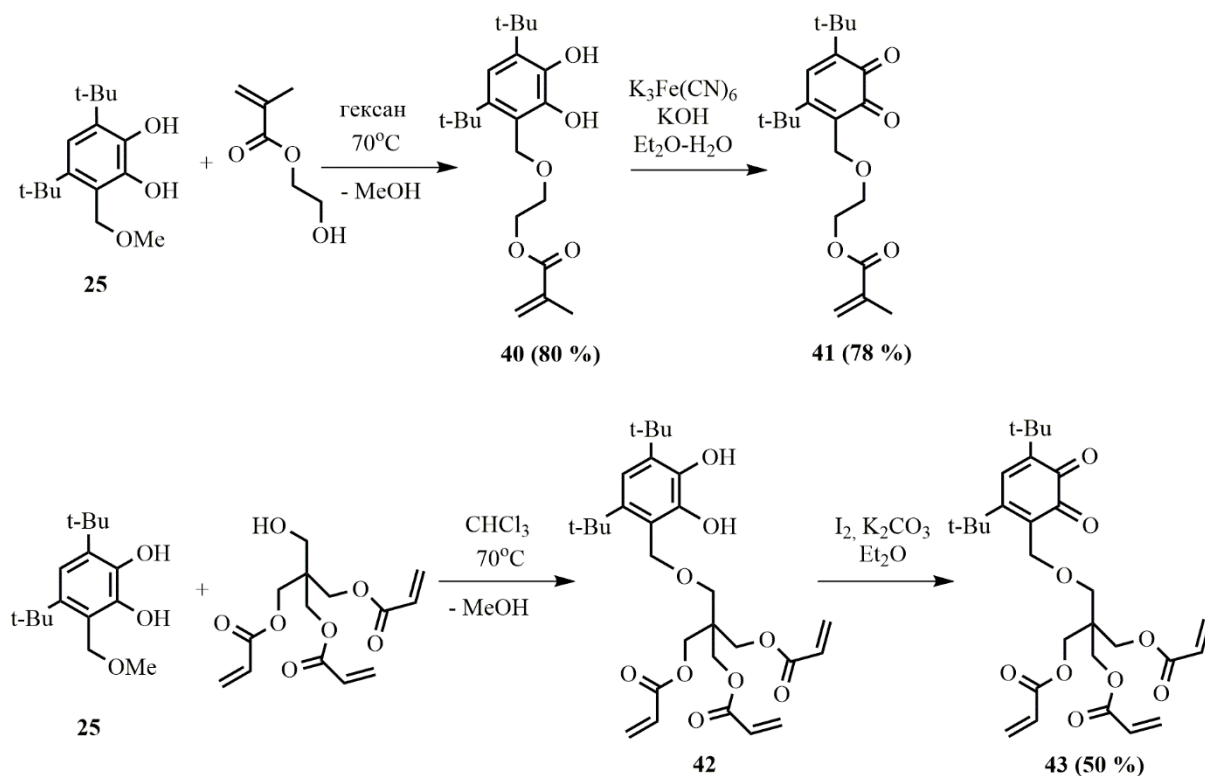


Схема 37

Дальнейшие исследования по фотохимии хинонов и фотоинициированной ими полимеризации были выполнены с использованием кристаллических бис-*o*-бензохинонов **34**, **36**, **38** и **39** и (мет)акрилатсодержащих *o*-бензохинонов **41** и **43**.

2.1.2. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы бис-*o*-бензохинон - амин

Сравнение эффективности синтезированных *o*-бензохинонов как фотоинициаторов радикальной полимеризации приведены отдельно для ряда бис-*o*-бензохинонов и ряда хинон(мет)акрилатов совместно с мономерными *o*-хинонами, такими как 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (**Q-1**), 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (**Q-2**) и 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-*o*-бензохинон (**Q-3**). Выбор указанных мономерных представителей *o*-хинонов обусловлен наилучшей эффективностью инициирования полимеризации **Q-1** среди остальных *o*-хинонов и схожестью структур

молекул в случае **Q-2** и **Q-3**. В таблице 3 приведены спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов.

Таблица 3. Спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов, толуол.

Хиноны	λ_{max} , нм (ϵ , моль ⁻¹ л см ⁻¹)	λ_{max} , нм	$E_{1/2}$, В
Q-1	410 (2400)	598	-0.53
Q-2	395 (2200)	588	-0.50
Q-3	402 (1800)	590	-0.49
34	403 (5200)	585	-0.49
36	402 (4250)	581	-0.51
38	403 (4600)	586	-0.53
39	402 (5000)	582	-0.52

Электронные спектры поглощения толуольных растворов хинонов содержат две полосы, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп. Максимумы полос поглощения расположены в интервалах 402 – 410 нм и 585 – 595 нм. Из данных таблицы 1 следует, что молярный коэффициент экстинкции всех бис-*o*-бензохинонов в области 400 нм приблизительно в 2 раза больше, чем для мономерных **Q-1** – **Q-3**. Электрохимические свойства *o*-бензохинонов были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимическое восстановление исследуемых *o*-бензохинонов происходит в две стадии (Рис. 15) [164]. Первая стадия является обратимой и соответствует одноэлектронному восстановлению нейтрального *o*-хинона до радикального аниона *o*-семихинона каждого независимого фрагмента *o*-хинона. Вторая стадия – необратимая и сопровождается протонированием *o*-семихинонового бирадикала до дианиона. Из данных таблицы видно, что полученные *o*-хиноны имеют близкие к **Q-1** потенциалы восстановления и, как следствие, эти соединения должны обладать схожей реакционной способностью в реакции фотовосстановления (Таблица 3). Таким образом, оба хиноновых фрагмента в молекуле бис-*o*-бензохинона ведут себя и электрохимически, и спектрально независимо.

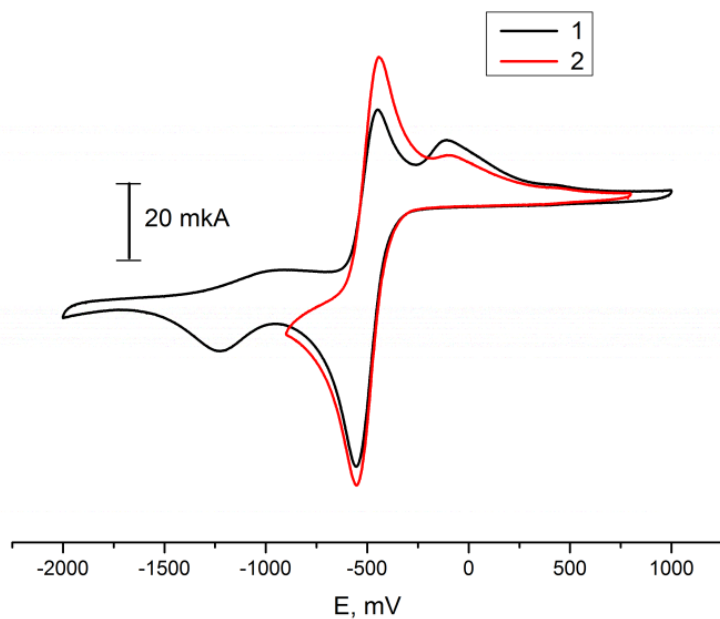


Рис. 15. ЦВА бис-*o*-бензохинона **34**. $C = 2.5$ mM, аргон, MeCN, 0.1 M NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl. 1 – в интервале от -2 В до 1 В; 2 – в интервале от -0.9 В до 0.8 В.

Облучение толуольных растворов *o*-бензохинонов светом $\lambda \geq 470$ нм (на полосе поглощения, соответствующей переходу $S(n \rightarrow \pi^*)$) в присутствии доноров водорода приводит к их обесцвечиванию, что говорит о протекании реакции фотовосстановления хинонов, в результате которой происходит образование бесцветных фенолэфиров (QHD) и соответствующих пирокатехинов (QH_2) (Рис. 16). Данная реакция лежит в основе фотоинициирования процесса радикальной полимеризации (Схема 11 в литературном обзоре). Видно, что скорость фотогенерирования иницирующих радикалов определяется скоростью фотовосстановления хинона.

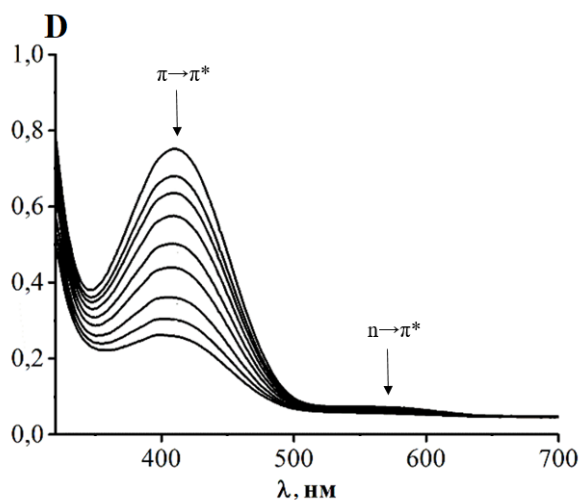


Рис. 16. Изменение электронного спектра поглощения при облучении толуольного раствора бис-*o*-бензохинона **34** в присутствии ДМА. Лампа КГМ 24-150, $I = 13$ кЛк.

Как уже отмечено в Главе 1, для мономерных *o*-хинонов эффективная константа скорости фотовосстановления k_H в парах хинон/амин экстремально зависит от величины свободной энергии переноса электрона ΔG_e от молекулы амина на фотовозбужденную молекулу хинона. При этом ΔG_e рассчитывалась по уравнению Рема-Веллера. Для синтезированных бис-*o*-бензохинонов зависимость $k_H = f(\Delta G_e)$ была изучена на примере бис-*o*-бензохинона **34** в присутствии серии *n*-замещенных *N,N*-диметиланилинов. Для сравнения была исследована зависимость эффективной константы скорости фотовосстановления мономерного хинона **Q-1**. Для расчета ΔG_e методом ЦВА были определены потенциалы окисления *n*-замещённых *N,N*-диметиланилинов. Эффективные константы скорости фотовосстановления хинонов (k_H) в паре с каждым амином определяли спектрофотометрически по убыванию полосы поглощения хинона в области ~400 нм. В таблицах 4 и 5 приведены электрохимические характеристики аминов, величины эффективной константы скорости фотовосстановления и свободной энергии переноса электрона для *o*-бензохинонов **Q-1** и **34**, соответственно.

Таблица 4. Потенциалы окисления *n*-замещённых *N,N*-диметиланилинов ($E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$), расчетные величины ΔG_e и k_H для хинона **Q-1** (-0.53 В) в присутствии указанных Н-доноров (толуол, 298 К).

Н-донор	$E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$, В	$k_H \cdot 10^3$, с ⁻¹	ΔG_e , эВ
<i>n</i> -CH ₃ O-ДМА	0.57	1.58	0.00
ДМА	0.70	3.10	0.13
<i>n</i> -CH ₃ -ДМА	0.72	3.40	0.15
<i>n</i> -H(O)C-ДМА	1.10	0.90	0.52

Таблица 5. Потенциалы окисления *n*-замещённых *N,N*-диметиланилинов ($E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$), расчетные величины ΔG_e и k_H для хинона **34** (-0.49 В) в присутствии указанных Н-доноров (толуол, 298 К).

Н-донор	$E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$, В	$k_H \cdot 10^3$, с ⁻¹	ΔG_e , эВ
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N-ДМА	0.16	0.04	-0.44
<i>n</i> -CH ₃ O-ДМА	0.57	0.88	-0.02
ДМА	0.70	2.00	0.11
<i>n</i> -CH ₃ -ДМА	0.72	2.43	0.13
<i>n</i> -Br-ДМА	0.91	2.10	0.32
<i>n</i> -H(O)C-ДМА	1.10	0.45	0.51
<i>n</i> -NC-ДМА	1.14	0.22	0.55

Общий вид зависимости k_H от ΔG_e для бис-*o*-бензохинона **34** совпадает с полученной ранее кривой для **Q-1** и имеет экстремальную форму (Рис. 17, кривая 2). С максимальной скоростью фотовосстановление протекает в присутствии *n*-CH₃-ДМА как для **Q-1**, так и для бис-*o*-бензохинона **34**. Значение ΔG_e , рассчитанное на основе полученных электрохимических данных, составляет 0.15 эВ для **Q-1** и находится в интервале 0.15 – 0.35 эВ для **34**. Таким образом, амин (Н-донор), который обеспечит максимальную скорость реакции фотовосстановления исследуемых бис-*o*-бензохинонов (и скорость генерации иницирующих радикалов) должен иметь потенциал окисления $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$ в интервале 0.70 – 0.91 В.

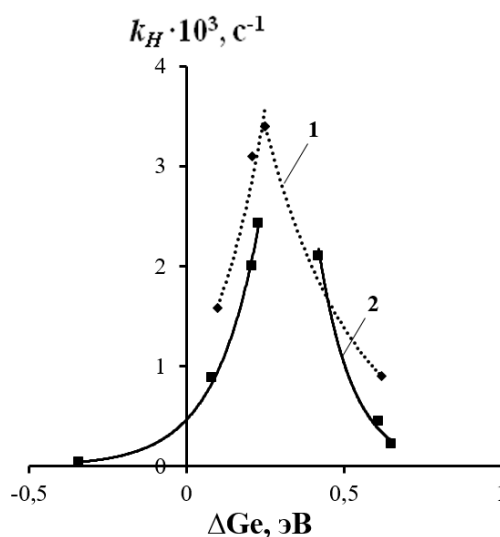


Рис. 17. Зависимость $k_H = f(\Delta G_e)$ для реакции фотовосстановления **Q-1** (кривая 1) и бис-*o*-бензохинона **34** (кривая 2) в присутствии ДМА и его *n*-замещенных производных (толуол, 298 К).

Возможность эффективного использования фотополимеризующейся композиции в стереолитографическом синтезе в инвертированном варианте, когда 3D-модель синтезируется из монослоя композиции (Рис. 1), определяется не только реакционной способностью композиции, но и во многом чувствительностью реакции к действию кислорода воздуха. Соответственно, было исследовано влияние кислорода воздуха на кинетику фотовосстановления бис-*o*-бензохинонов. В таблице 6 представлены величины k_H *o*-бензохинонов **Q-1** – **Q-3**, **34**, **36**, **38** и **39** в присутствии ДМА на воздухе и в атмосфере аргона. Пара **Q-1** - ДМА в атмосфере аргона по сравнению с другими является наиболее реакционноспособной (Таблица 6). Однако сопоставление величин k_H *o*-бензохинонов при проведении реакции в атмосфере аргона и на воздухе показывает

существенное различие между этими хинонами. Эффективные константы скорости фотовосстановления *o*-хинонов **Q-1 – Q-3** на воздухе по отношению к аргону снижаются в 1.55, 1.44 и 1.34 раза, соответственно. При этом для бис-*o*-бензохинонов влияние кислорода на k_H значительно меньше, отношение $k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$ составляет приблизительно 1.1.

Таблица 6. Величины эффективных констант скорости фотовосстановления *o*-хинонов **Q-1 – Q-3, 34, 36, 38** и **39** в присутствии ДМА в атмосфере аргона и воздуха, толуол.

[Q] = 0.45 мМ, [ДМА] = 0.021 М, лампа КГМ-24-150 (светофильтр ЖС-16),

$I = 13$ кЛк.

Q – ДМА	$k_H \times 10^3, \text{с}^{-1}$		$k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$
	Ar	воздух	
Q-1	3.10	2.00	1.55
Q-2	2.10	1.45	1.44
Q-3	2.34	1.75	1.34
34	2.00	1.85	1.08
36	2.24	2.03	1.10
38	2.22	2.00	1.12
39	2.40	2.05	1.15

Можно предположить, что эффект снижения влияния кислорода на кинетику реакции связан со следующим. Реакция фотовосстановления протекает через образование фотовозбуждённого триплетного состояния хинона. Кислород является триплетным тушителем и снижает вероятность взаимодействия возбуждённой молекулы хинона с амином и, таким образом, уменьшает скорость фотовосстановления хинона. Объёмный заместитель в положении 6 хинона, связанный с хиноидным кольцом «шарнирным» элементом $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$, частично экранирует хиноновый фрагмент. В противоположность этому, в хинонах **Q-1** и **Q-2** плоскости бензохинонового кольца открыты для образования комплексов столкновения, как с кислородом, так и с молекулой амина. Соответственно, фотовосстановление **Q-1** и **Q-2** по сравнению с бис-хинонами **34, 36, 38** и **39** должно идти быстрее и, в то же время, сильнее подавляться кислородом, что и наблюдается практически. В **Q-3** в положении 6 также имеется заместитель $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, способный частично экранировать плоскость хинонового

кольца. Он тоже снижает ингибирующий эффект кислорода, но в меньшей степени, чем более объёмные заместители в хинонах **1 – 6**.

Известно, что триалкиламины эффективнее инициируют полимеризацию олигоэфирметакрилатов по сравнению с диалкилариламины (ДМА) [91]. Такое различие связано с низкой активностью аминильного радикала, образующегося при отрыве атома Н от ДМА за счёт взаимодействия неспаренного электрона с фенильным кольцом. Одним из наиболее оптимальных Н-доноров среди триалкиламинов является *N,N*-диметилциклогексиламин – ДМЦГА. Для него $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{+}) = 0.88 \text{ В}$, и эта величина находится в определённом выше (рис. 16) интервале оптимальных значений $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{+})$ для эффективного фотовосстановления исследуемых *o*-бензохинонов. Поэтому влияние кислорода на кинетику фотовосстановления бис-*o*-бензохинонов было исследовано и в присутствии ДМЦГА. Результаты приведены в таблице 7. Наблюдается та же тенденция к снижению влияния кислорода воздуха на k_H бис-*o*-бензохинонов по сравнению с **Q-1**, но эффект менее выражен, чем в случае ДМА (Таблица 6).

Таблица 7. Величины эффективных констант скорости фотовосстановления *o*-хинонов **Q-1 – Q-3, 34, 36, 38 и 39** в присутствии ДМЦГА в атмосфере аргона и воздуха, толуол. $[Q] = 0.45 \text{ мМ}$, $[\text{ДМЦГА}] = 0.021 \text{ М}$, лампа КГМ-24-150 (светофильтр ЖС-16), $I = 13 \text{ кЛк}$.

Q – ДМЦГА	$k_H \times 10^3, \text{ с}^{-1}$		$k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$
	Ar	воздух	
Q-1	0.86	0.57	1.50
Q-2	0.86	0.55	1.50
Q-3	0.76	0.58	1.30
34	0.44	0.38	1.16
36	0.45	0.35	1.28
38	0.43	0.32	1.30
39	0.44	0.36	1.23

Радикальные продукты **D•** (Схема 11 в литературном обзоре), образующиеся в результате реакции фотовосстановления, способны инициировать фотополимеризацию. При этом необходимо выявить оптимальные по эффективности фотоинициирования полимеризации условия проведения процесса. Термографическим методом была

исследована кинетика фотополимеризации диметакрилата ОКМ-2 в присутствии бис-*o*-бензохинона **34** при различных его концентрациях. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации *o*-бензохинона в ОКМ-2 представлена на рисунке 18.

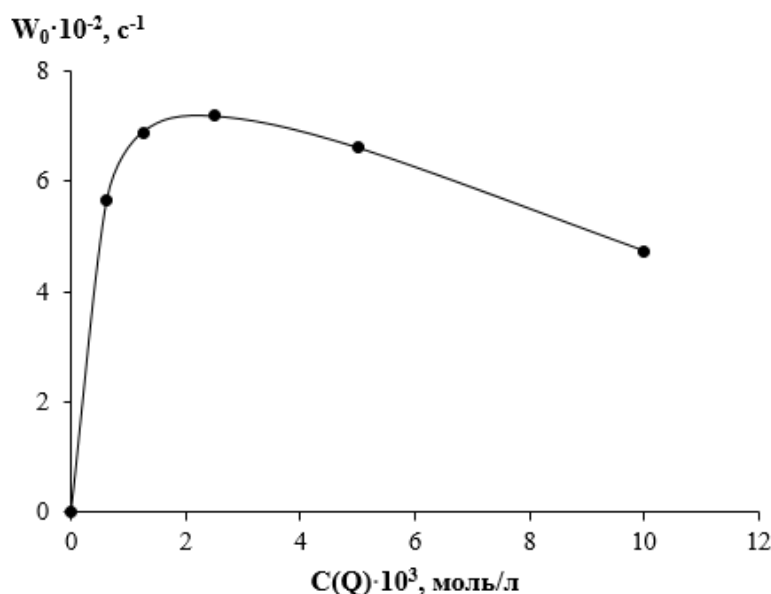


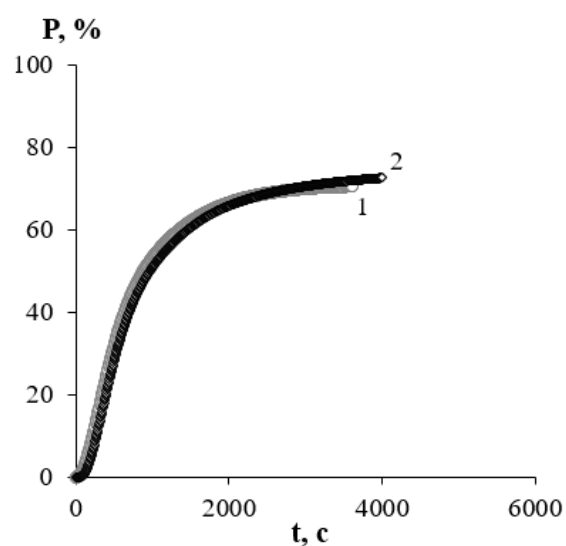
Рис. 18. Зависимость начальной скорости фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии бис-*o*-бензохинона **34** и ДМЦГА от концентрации хинона. [ДМЦГА] = 0.1 М, лампа КГМ-24-150, $I = 40$ кЛк, вакуум.

Полученная зависимость имеет экстремальный характер и включает в себя два участка: с увеличением концентрации *o*-хинона до 2.5 мМ скорость фотополимеризации возрастает, а затем наблюдается постепенное снижение скорости пропорционально увеличению содержания *o*-бензохинона в композиции (Рис. 18). В таблице 8 приведены кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2 при различных концентрациях бис-*o*-бензохинона **34**. Видно, что период индукции минимален, а величины W_0 и $W/[M]_{\max}$ максимальны при концентрации хинона 2.5 мМ. По-видимому, с дальнейшим увеличением содержания хинона в композиции проявляется ингибирующий эффект самого хинона или продуктов его фотохимических превращений. Соответственно, дальнейшие исследования проводились при концентрации *o*-хинонов 2.5 мМ.

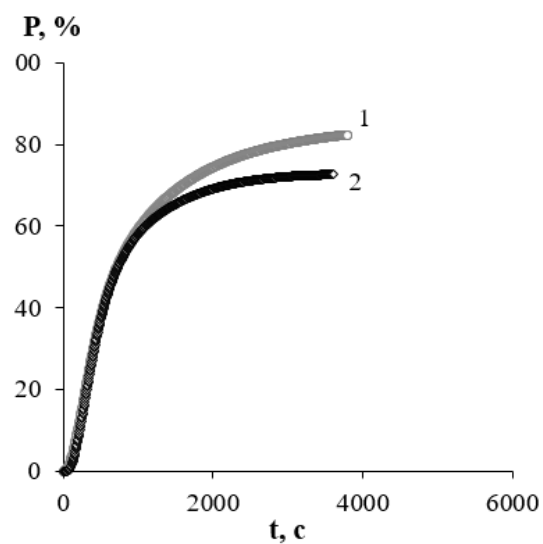
Таблица 8. Значения периода индукции ($T_{\text{инд}}$), начальной (W_0) и максимальной приведенной ($W/[M]_{\text{max}}$) скоростей при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии различных концентраций бис-*o*-бензохинона **34** и ДМЦГА. $[DMCGA] = 0.1$ М, лампа КГМ-24-150, $I = 40$ кЛк, вакуум.

$C(Q) \times 10^{-3}, \text{М}$	$T_{\text{инд}}, \text{с}$	$W_0, \text{с}^{-1}$	$W/[M]_{\text{max}} \times 10^3, \text{с}^{-1}$
0.625	96	0.057	0.70
1.25	82	0.069	0.96
2.5	79	0.072	1.05
5	81	0.066	0.99
10	104	0.047	0.68

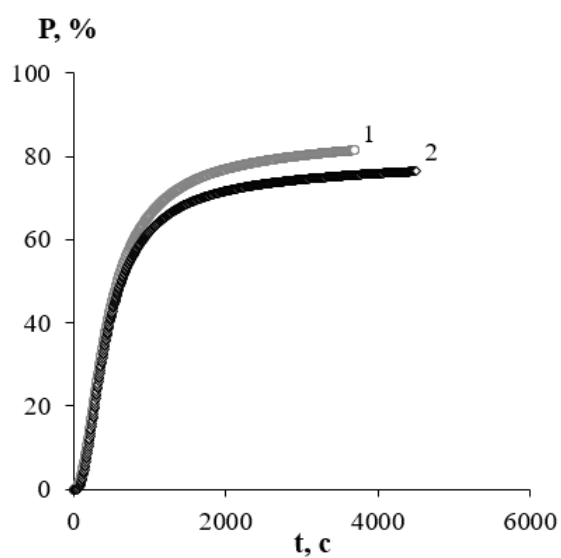
В связи с приведёнными в таблице 7 данными представляет интерес сравнить эффективности моно-*o*-бензохинонов **Q-1** – **Q-3** и исследуемых бис-*o*-бензохинонов в качестве фотоинициаторов полимеризации в инертной среде и в присутствии кислорода воздуха. На рисунке 19 представлены кинетические кривые фотополимеризации диметакрилата ОКМ-2 в присутствии бис-*o*-бензохинонов **34**, **36**, **38** и **39** в паре с ДМЦГА в вакууме и на воздухе. Видно, что все кривые имеют S-образный характер. Предельная степень превращения мономера для всех бис-*o*-бензохинонов достаточно высокая, независимо от условий проведения процесса. Полученные результаты для моно- и бис-*o*-бензохинонов оприведены в таблице 9. Видно, что, как и при фотовосстановлении, начальная и максимальная приведённая скорость фотополимеризации в присутствии моно-*o*-бензохинонов **Q-1** и **Q-3** выше, чем для бис-*o*-бензохинонов. В вакууме для **Q-1**, **Q-3** и **38** значения $W/[M]_{\text{max}}$ равны 3.5, 1.87 и 1.55 с^{-1} , соответственно. Однако в присутствии кислорода воздуха ситуация меняется: для **Q-1**, **Q-3** и **38** значения $W/[M]_{\text{max}}$ становятся равными: 2.63, 1.71 и 1.6 с^{-1} , соответственно. Иными словами, как и при фотовосстановлении, влияние кислорода на скорость фотополимеризации инициируемой бис-*o*-бензохинонами нивелируется, тогда как для **Q-1** она уменьшается в 1.3 раза. Для исследуемых бис-*o*-бензохинонов в присутствии кислорода скорость реакции даже немного увеличивается. И хотя это увеличение на грани ошибки, оно фиксируется для всех 4-х хинонов. Наибольшей реакционной способностью среди бис-*o*-бензохинонов обладает *o*-хинон **38**, имеющий наибольший по длине мостик между хиноидными фрагментами.



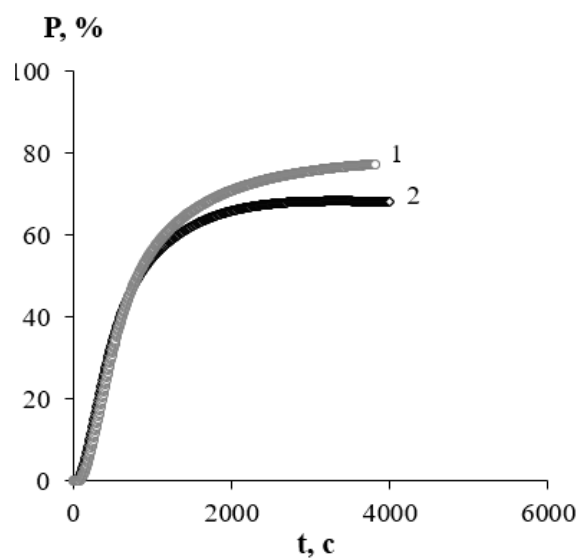
а



б



в



г

Рис. 19. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии бис-*о*-бензохинонов **34** (а), **36** (б), **38** (в), **39** (г) и ДМЦГА: кривая 1 – в вакууме, кривая 2 – на воздухе. $[Q] = 2.5$ мМ, $[DMCGA] = 0.1$ М. Лампа КГМ-24-250, $I=40$ кЛк.

Таблица 9. Значения периода индукции ($T_{\text{инд}}$), начальной (W_0) и максимальной приведенной ($W/[M]_{\text{max}}$) скоростей и предельной конверсии (P) при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии *o*-бензохинонов **Q-1 – Q-3, 34, 36, 38** и **39** в паре с ДМЦГА. $[Q] = 2.5$ мМ, $[ДМЦГА] = 0.1$ М, лампа КГМ-24-150, $I = 40$ кЛк.

Q – ДМЦГА	Условия	$T_{\text{инд}}$, с	W_0 , с ⁻¹	$W/[M]_{\text{max}} \times 10^3$, с ⁻¹	P, %
Q-1	Вакуум	20	0.058	3.50	87
	Воздух	51	0.049	2.63	80
Q-2	Вакуум	57	0.018	0.50	60
	Воздух	76	0.017	0.44	55
Q-3	Вакуум	24	0.041	1.87	82
	Воздух	44	0.036	1.71	75
34	Вакуум	42	0.025	1.05	72
	Воздух	62	0.014	1.10	70
36	Вакуум	30	0.030	1.30	80
	Воздух	48	0.022	1.35	70
38	Вакуум	30	0.032	1.55	80
	Воздух	45	0.025	1.60	75
39	Вакуум	35	0.027	1.15	77
	Воздух	52	0.020	1.20	68

Известно, что гель-эффект при полимеризации диметакрилатов развивается при конверсиях ~ 1 %. Соответственно, время реакции, за которое конверсия диметакрилового мономера становится равной 1 % ($\tau_{1\%}$), характеризует светочувствительность композиции. На рисунке 20 представлены начальные участки кинетических кривых фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии бис-*o*-бензохинонов **34, 36, 38** и **39** в паре с ДМЦГА на воздухе. Видно, что наибольшей светочувствительностью обладает ФПК на основе бис-*o*-бензохинона **38** (мостик между хиноидными фрагментами из 10 атомов С и О), а наименьшей – на основе бис-*o*-бензохина **34** (мостик между хиноидными фрагментами из 6 атомов С и О).

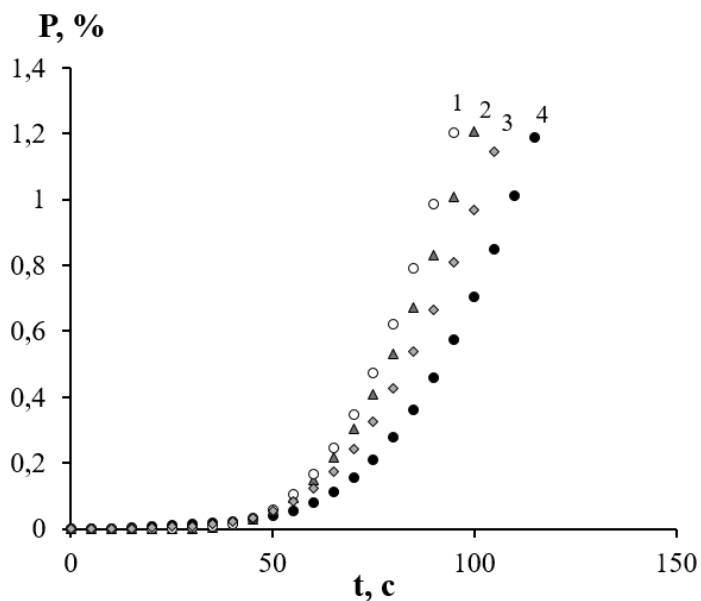


Рис. 20. Начальные участки кинетических кривых фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии хинонов **38** (1), **36** (2), **39** (3) и **34** (4) и ДМЦГА на воздухе. $[Q] = 2.5$ мМ, $[ДМЦГА] = 0.1$ М, лампа КГМ-24-150, $I = 40$ кЛк, воздух.

Таким образом, фотоиницирующая система на основе бис-*o*-бензохинона **38** осуществляет процесс фотополимеризации с максимальной эффективностью и минимальной чувствительностью к наличию кислорода воздуха.

2.1.3. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы (мет)акрилатсодержащий *o*-бензохинон - амин

Для (мет)акрилсодержащих *o*-бензохинонов **41** и **43** в видимой области также наблюдаются две полосы, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп. В таблице 10 приведены спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов. Указанные характеристики близки к таковым для хинонов **Q-1** – **Q-3**.

Таблица 10. Спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов, толуол.

Хиноны	λ_{max} , нм (ϵ , моль ⁻¹ л см ⁻¹)	λ_{max} , нм	$E_{1/2}$, В
Q-1	410 (2400)	598	-0.53
Q-2	395 (2200)	588	-0.50
Q-3	402 (1800)	590	-0.49
41	404 (2180)	584	-0.50
43	404 (1900)	582	-0.51

Облучение толуольных растворов **41** и **43** светом $\lambda > 470$ нм (на полосе поглощения, соответствующей переходу $S(n \rightarrow \pi^*)$ карбонильных групп) в присутствии ДМЦГА приводит к их обесцвечиванию, что свидетельствует о протекании реакции фотовосстановления хинонов (Таблица 11). Из приведённых данных таблицы 11 видно, что и в аргоне, и на воздухе пара *o*-хинон **43** – ДМЦГА является более реакционноспособной. Причём, в отличие от бис-*o*-бензохинонов *o*-хинон **43** более активен, чем нефункционализированные хиноны **Q-1** – **Q-3**. Так же, как и для бис-*o*-бензохинонов, наличие кислорода воздуха оказывает меньшее влияние на кинетику реакции фотовосстановления (мет)акрилатсодержащих *o*-бензохинонов.

Таблица 11. Величины эффективных констант скорости фотовосстановления *o*-хинонов **Q-1** – **Q-3**, **41** и **43** в присутствии ДМЦГА в атмосфере аргона и воздуха, толуол.

[Q] = 0.45 мМ, [ДМЦГА] = 0.021 М, лампа КГМ-24-150 (светофильтр ЖС-16),
 $I = 13$ кЛк.

Q – ДМЦГА	$k_H \times 10^3, \text{с}^{-1}$		$k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$
	Ar	воздух	
Q-1	0.86	0.57	1.50
Q-2	0.86	0.55	1.50
Q-3	0.76	0.58	1.30
41	0.45	0.34	1.18
43	0.94	0.78	1.20

Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии пар (мет)акрилатсодержащий хинон – ДМЦГА также имеют S-образный характер. В таблице 12 приведены кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2 с участием *o*-хинонов **41** и **43** в сравнении с **Q-3**.

Таблица 12. Значения периода индукции ($T_{\text{инд}}$), начальной (W_0), максимальной приведенной ($W/[M]_{\text{max}}$) скоростей, и предельной конверсии (P) при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии *o*-бензохинонов **Q-3**, **41** и **43** в паре с ДМЦГА. $[Q] = 2.5 \text{ mM}$, $[\text{ДМЦГА}] = 0.1 \text{ M}$, лампа КГМ-24-150, $I = 40 \text{ кЛк}$.

Q – ДМЦГА-ОКМ-2	Условия	$T_{\text{инд}}, \text{с}$	$W_0, \text{с}^{-1}$	$W/[M]_{\text{max}} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$P, \%$
Q-3	Вакуум	24	0.041	1.87	82
	Воздух	44	0.036	1.71	75
41	Вакуум	26	0.040	1.77	82
	Воздух	45	0.037	1.75	79
43	Вакуум	26	0.040	1.81	76
	Воздух	43	0.031	1.80	71

Видно, что введение (мет)акрилатных фрагментов в структуру **Q-3** не оказывает влияния на эффективность инициирования фотополимеризации (значение W_0 в вакууме), однако уменьшает влияние кислорода на кинетику полимеризации. Следует отметить, что, как и в случае константы скорости фотовосстановления, значения начальной и максимальной приведённой скоростей фотополимеризации для (мет)акрированных хинонов **41** и **43** при переходе от вакуума к воздуху существенно не меняются, тогда как в случае инициирующей пары **Q-3** - ДМЦГА указанные значения уменьшаются в 1.14 и 1.1 раз, соответственно.

2.1.4. Фотополимеризация спиртосодержащих ФПК на основе диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы полифункциональный *o*-бензохинон - амин

Ранее было показано, что при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии таких добавок, как спирты или фталаты, образуются пористые полимеры [165], которые находят широкое применение в медицине [166]. Далее приведены результаты кинетических исследований фотополимеризации ОКМ-2 в смеси со спиртами (1-бутанол, 1-октанол) и диизонилфталатом с участием исследуемых *o*-бензохинонов в качестве фотоинициаторов. В таблице 13 представлены кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2, содержащего 30 мас. % 1-бутанола, в присутствии инициирующих систем на основе *o*-бензохинонов **Q-1**, **Q-3**, **38** и **41** и диметилэтаноламина (ДМЭА). Из приведённых данных видно, что добавление к ОКМ-2 1-бутанола (30 мас. %) замедляет процесс фотополимеризации (увеличивается $T_{\text{инд}}$ и

уменьшается W_0) для *o*-бензохинонов **Q-1** и **Q-3**, но конверсия мономера при этом увеличивается. Сравнение результатов, приведённых в таблицах 9, 12 и 13 показывает, что в отличие от мономерных *o*-хинонов начальная скорость процесса фотополимеризации спиртосодержащей композиции в присутствии хинона **38** сохраняется такой же, как и при полимеризации в массе, в то время как начальная скорость при полимеризации ОКМ-2 в присутствии *o*-хинона **41** снижается в 2.17 раз (Таблица 9).

Таблица 13. Значения периода индукции ($T_{\text{инд}}$) и начальной (W_0) скоростей при фотополимеризации ОКМ-2, содержащем 30 мас. % 1-бутанола, в присутствии *o*-бензохинонов **Q-1**, **Q-3**, **38** и **41** и ДМЭА.

$[Q] = 2.5 \text{ мМ}$, $[DMЭА] = 0.1 \text{ М}$. Лампа КГМ-24-150, $I = 40 \text{ кЛк}$, воздух.

Хинон	$T_{\text{инд}}, \text{с}$	$W_0, \text{с}^{-1}$	$P, \%$
Q-1	65	0.017	92
Q-3	67	0.030	85
38	80	0.025	83
41	78	0.017	70

Кинетику радикальной фотополимеризации состава - диметакрилат ОКМ-2 (35 мас. %), 1-октанол (35 мас. %) и диизонилфталат (30 мас. %) – в присутствии исследуемых *o*-бензохинонов и ДМЭА исследовали методом FTIR-спектроскопии. Регистрировали спектры с использованием спектрометра ФТ-801 (Simex, Россия) и блока НПВО-А с алмазным элементом. Облучение композиции производили рассеянным светом лампы видимого света с фокусирующим устройством (проектор Benq MP622с). Интенсивность облучения - 50 кЛк (Рис. 21).

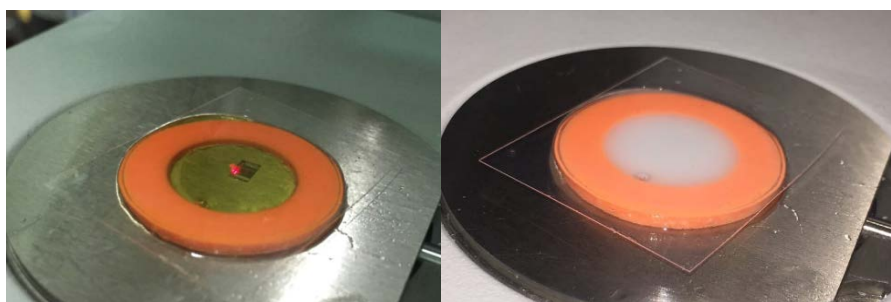


Рис. 21. ФПК внутри формообразующего кольца до- (слева) и после- (справа) облучения.

На рисунках 22 и 23 представлены кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в смеси с 1-октанолом (35 мас. %) и диизонилфталатом (30 мас. %) в присутствии иницирующих систем на основе исследуемых хинонов и ДМЭА.

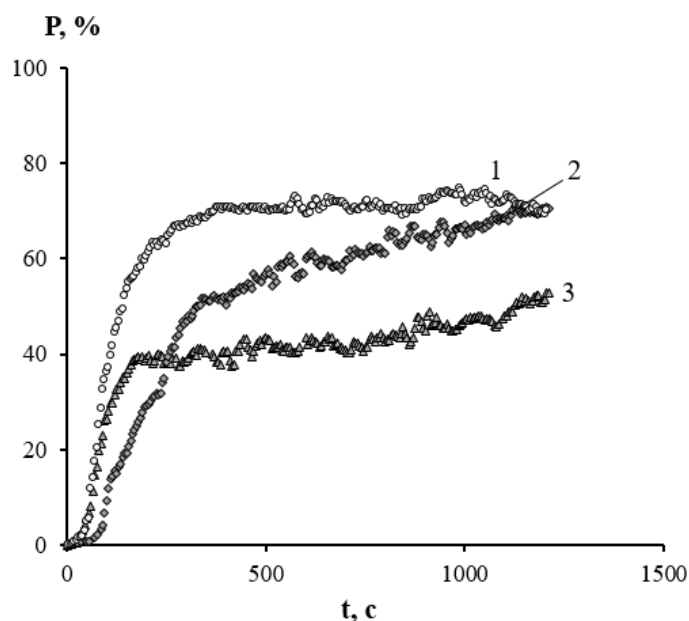


Рис. 22. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в смеси с 1-октанолом (35 мас. %) и диизонилфталатом (30 мас. %) в присутствии иницирующих систем на основе хинонов 1 – **38**, 2 – **34**, 3 – **Q-1** и ДМЭА. $[Q] = 2.5$ мМ, $[DMЭА] = 0.1$ М. $I = 50$ кЛк, воздух.

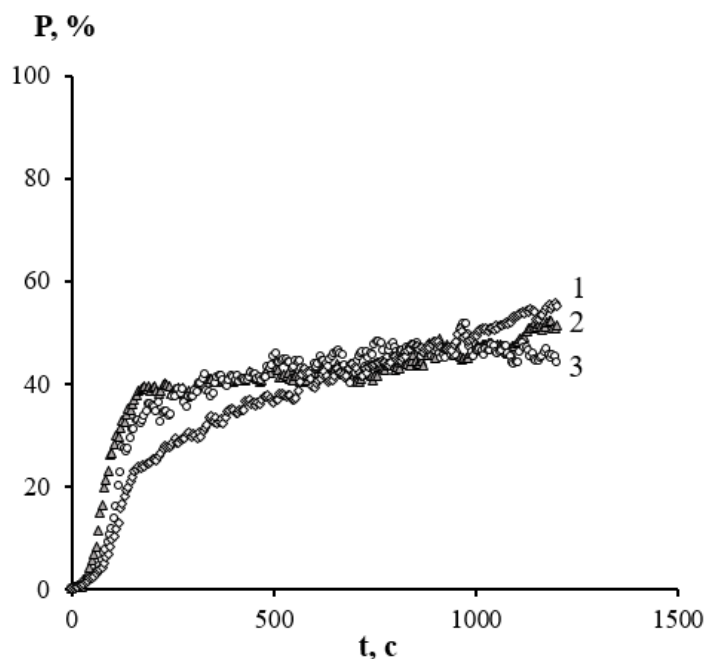


Рис. 23. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в смеси с 1-октанолом (35 мас. %) и диизонилфталатом (30 мас. %) в присутствии иницирующих систем на основе хинонов 1 – **43**, 2 – **Q-1**, 3 – **41** и ДМЭА. $[Q] = 2.5$ мМ, $[DMЭА] = 0.1$ М. $I = 50$ кЛк, воздух.

Таблица 14. Параметры фотополимеризации ОКМ-2 в составе с 1-октанолом (35 мас. %) и диизонилфталатом (30 мас. %) в присутствии иницирующих систем на основе хинонов **Q-1**, **Q-3**, **34**, **38**, **41** и **43** и ДМЭА. $[Q] = 2.5 \text{ mM}$, $[\text{ДМЭА}] = 0.1 \text{ M}$. $I = 50 \text{ кЛк}$, воздух.

Хинон	$T_{\text{инд}}, \text{с}$	$W_{\text{max}}, \text{с}^{-1}$	$P_{\text{max}}, \%$
Q-1	30	0.37	50
34	65	0.22	70
38	40	0.58	72
41	60	0.22	45
43	55	0.15	56

В ряду представленных в таблице 14 фотоинициаторов наиболее реакционноспособным является пара бис-*o*-бензохинон **38** – ДМЭА, для которой характерны высокая скорость полимеризации $\sim 0.6 \text{ с}^{-1}$ и достижение предельной конверсии $\sim 70 \%$. На фоне остальных *o*-бензохинонов кинетические параметры композиций с (мет)акрилатсодержащими *o*-хинонами **41** и **43** хуже, особенно для **43**.

2.1.5. Термосополимеризация и миграционные характеристики (мет)акрилатсодержащих *o*-бензохинонов

Как уже было отмечено ранее, введение (мет)акрилатных групп в структуру фотоинициатора позволяет ему встраиваться в полимерную матрицу и, тем самым, снизить его миграцию из конечного полимера. Термополимеризация хинонсодержащего мономера **41** не приводит к образованию гомополимера из-за избыточного содержания *o*-хиноновых фрагментов как потенциальных ингибиторов. При полимеризации в массе хинонсодержащий триакрилат **43** трансформируется в хрупкое красное стекло. Конверсия в этом случае, по данным ИК-спектроскопии, не превышает 10 %. Термической сополимеризацией **41** и **43** с более активными мономерами, такими как ГЭМА и ОКМ-2 в массовом соотношении 1:1 ($T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 ч), получены полимерные продукты, для которых изучены миграционные свойства *o*-бензохинонов. В качестве инициатора использовали ДАК. Для сравнения также был получен сополимер, содержащий **Q-3**. Выбор мономерного состава композиции для экспериментов по миграции определялся следующим: полимер из диметакрилата ОКМ-2 имеет сетчатую структуру и нерастворим в органических растворителях. Введение мономера ГЭМА,

образующего линейный полимер, что делает полимерную сетку более рыхлой. Это должно облегчать миграцию не встроившихся в полимерную цепочку молекул *o*-хинонов из объема полимера. Для исследования миграции хиноновых фотоинициаторов из объема полимера, были приготовлены образцы полимеров П1 - П3, состав которых приведён в Таблице 15.

Таблица 15. Относительная концентрация *o*-бензохинона в экстракте, %.
[Q] = 0.1 М, [ДАК]=0.03 М, массовое соотношение ОКМ-2 : ГЭМА = 1 : 1.

Образец	Q - ОКМ-2 – ГЭМА	Относительная концентрация <i>o</i> -бензохинона в экстракте, %			
		1 день	5 дней	10 дней	20 дней
П1	Q-3	32.4	47.7	53.2	55.8
П2	41	3.2	4.6	8.5	9.1
П3	43	0	0	0	0

Вымывание *o*-бензохинонов из полимерной матрицы оценивали спектрофотометрически, определяя поглощение экстрактов в изопропиловом спирте из измельченных образцов (Таблица 15). На рисунке 24 показаны спектры поглощения экстрактов в изопропиловом спирте после выдерживания в них образцов в течение 20 дней.

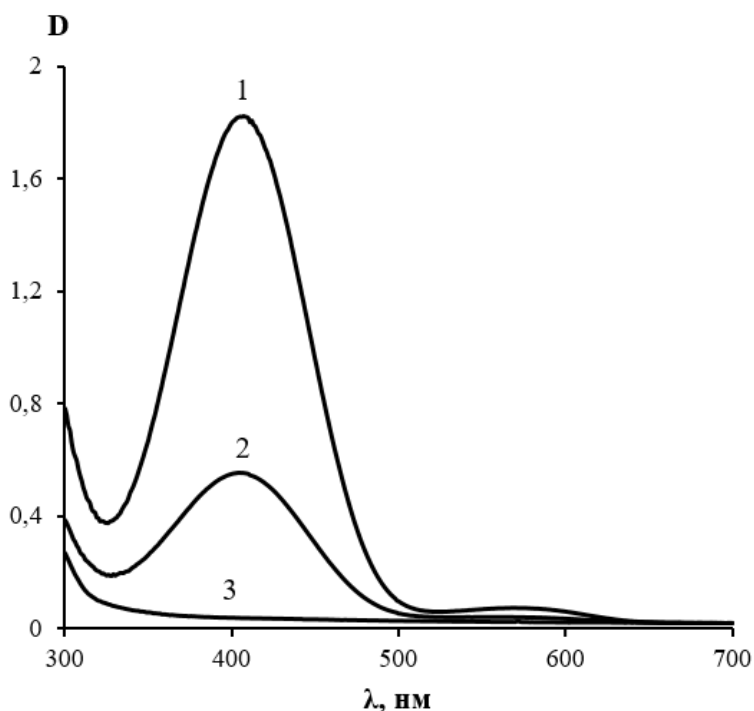


Рис. 24. Электронные спектры поглощения экстрактов в изопропиловом спирте измельченных образцов: 1) П1, 2) П2, 3) П3. Общее время вымачивания 20 дней.

Видно, что концентрация **Q-3** в экстракте из полимера состава **П1** в 6 раз выше, чем в экстракте из полимера **П2**. Вымывание *o*-хинона **41**, в молекулярную структуру которого входит один метакрилатный фрагмент из **П2** составляет 9 % за 20 дней экстрагирования, в то время как экстракции фотоинициатора **43** (три акрилатных фрагмента) не наблюдается совсем. Эти данные подтверждают сохранение реакционной способности (мет)акрилатных фрагментов в хинонах в реакции сополимеризации с другими мономерами. В то же время, строение и число мономерных блоков в составе полифункционального *o*-бензохинона (фотоинициатора) влияет на его способность встраиваться в матрицу образующегося полимера.

2.1.6. Стабильность фотополимеризующихся композиций

Для выявления различий в стабильности ФПК на основе исследуемых *o*-хинонов спектрофотометрически были определены спектральные характеристики композиций в видимой области спектра в зависимости от времени их хранения. Регистрация спектров поглощения в длинноволновой области позволяет зафиксировать образование возможных продуктов темновых реакций *o*-хиноновых фотоинициаторов в композициях. Для спектрофотометрических экспериментов концентрация хинонов и амина увеличена в 5 раз по сравнению с ФПК для кинетических исследований. Это связано с низкой поглощающей способностью хинонов в жёлтой и красной областях спектра. Была исследована стабильность ФПК из ОКМ-2 и ОКМ-2 с добавкой 30 мас. % 1-бутанола в присутствии фотоинициирующих систем на основе **Q-1**, **Q-3**, **34**, **38** и ДМЦГА (ДМЭА для спиртсодержащих композиций). На рисунке 25 и 26 приведены спектры поглощения композиций в зависимости от времени их хранения в темноте при 20°C.

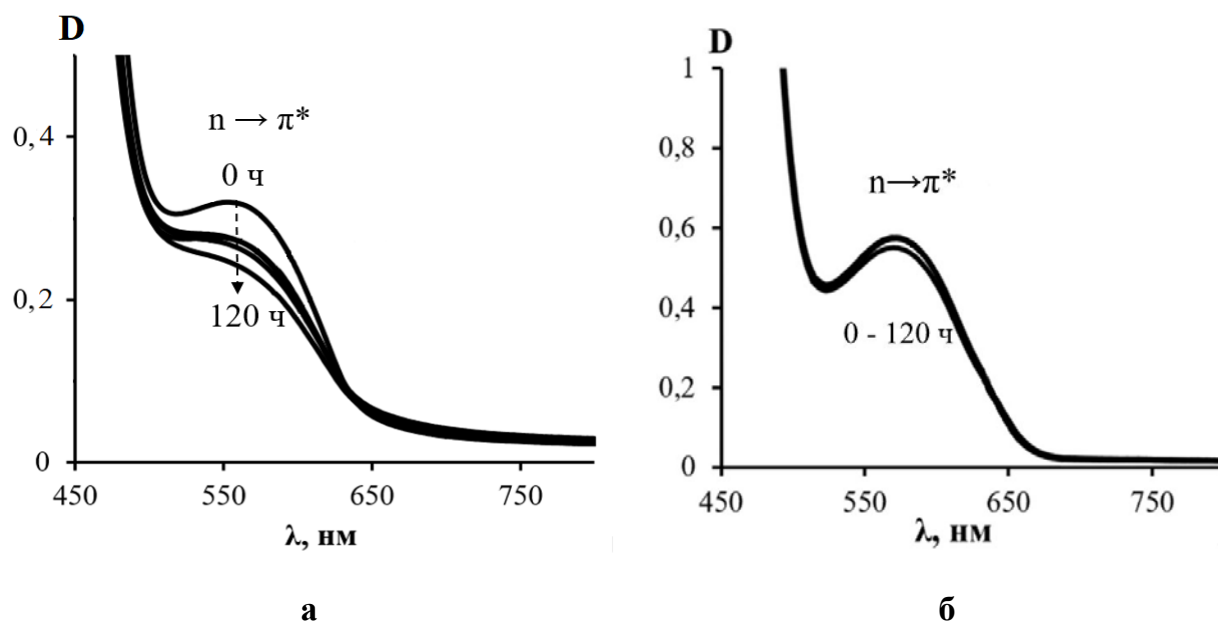
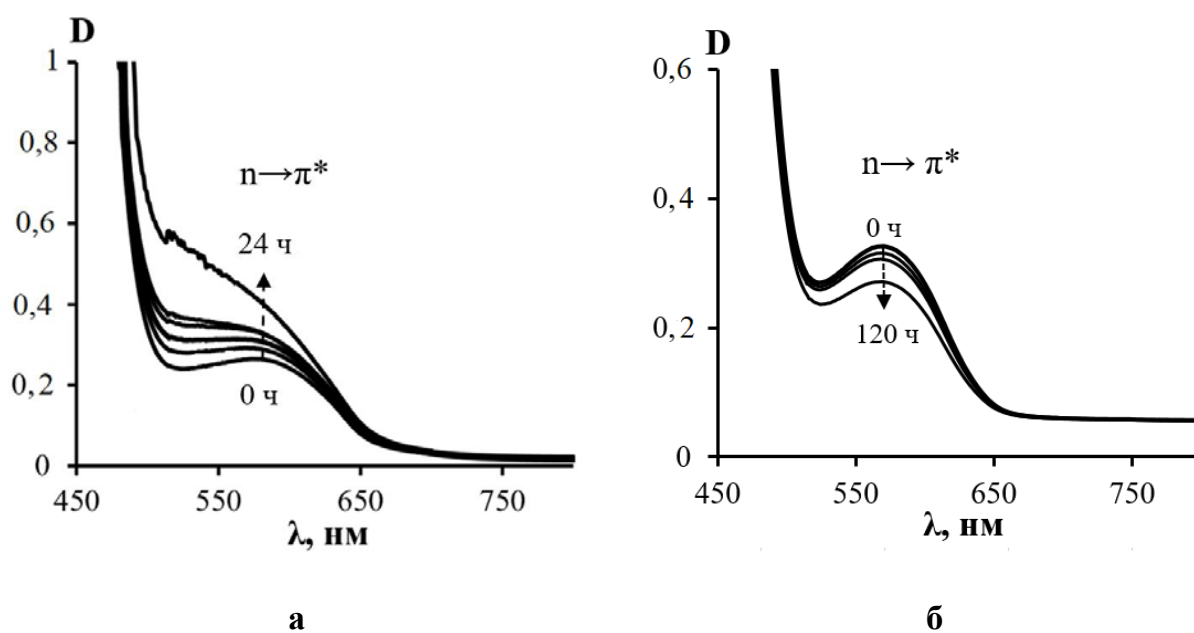
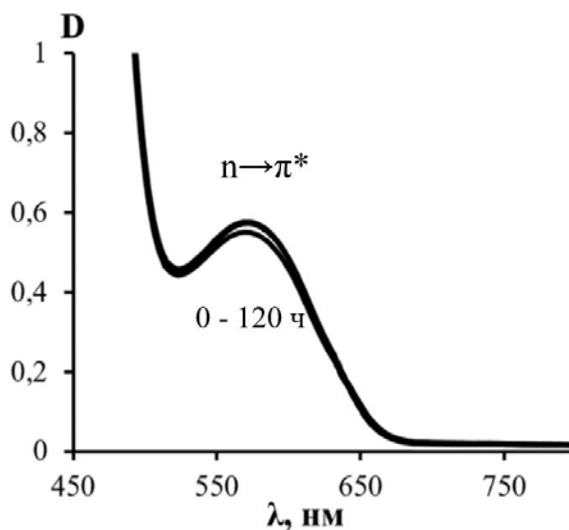


Рис. 25. Изменения электронных спектров поглощения исследуемых ФПК на основе ОКМ-2: а – Q-1, б – 34 и ДМЦГА при хранении композиций в течение 120 ч на воздухе. $[Q] = 12.5 \text{ mM}$, $[\text{ДМЦГА}] = 0.5 \text{ M}$.





В

Рис. 26. Изменения электронных спектров поглощения исследуемых ФПК на основе ОКМ-2 и 30 мас. % 1-бутанола: а – **Q-1**, б – **Q-3**, в - **34** и ДМЭА при хранении композиций в течение 24 ч и 120 ч. на воздухе. $[Q] = 12.5 \text{ mM}$, $[\text{ДМЭА}] = 0.5 \text{ M}$.

В исходном спектре композиции на основе **Q-1** (Рис. 25 (а)) длинноволновая полоса поглощения хинона слабо разрешима с полосой поглощения с максимумом в области 400 нм. Со временем хранения композиции интенсивность длинноволновой полосы уменьшается, она приобретает характер плеча; появляется поглощение в красной области спектра и при $\lambda = 640 \text{ нм}$ наблюдается изобестическая точка. При этом композиция приобретает коричневый цвет. Изменения спектров поглощения для ФПК на основе **Q-3** аналогично изменениям спектров поглощения для ФПК на основе **Q-1**, однако характер снижения интенсивности полосы поглощения в области 570 нм для **Q-3** менее выражен. В случае композиции с бис-*o*-бензохиноном **34** (то же с хиноном **38**) со временем хранения наблюдается некоторое уменьшение интенсивности длинноволновой полосы, но характер спектра при этом не меняется (Рис. 25 (б)). Добавление 1-бутанола в ФПК также приводит к ухудшению стабильности ФПК, особенно на основе **Q-1** – цвет композиции резко изменяется уже через 24 ч хранения (Рис. 26 (а)). Для спиртосодержащей ФПК на основе **Q-3** стабильность заметно ухудшается за 120 ч (Рис. 26 (б)). В то же время композиции на основе бис-*o*-бензохинонов совершенно стабильны в течение 120 ч. Возможными реакциями, приводящими к таким изменениям ФПК, содержащих 1-бутанол, является реакция нуклеофильного присоединения 1-бутанола с **Q-1** и трансэтерификации с **Q-3** (Рис. 26, а и б). По-видимому, благодаря стерической загруженности бис-*o*-хинонов **34** и **38**,

реакции подобного рода невозможны, что делает их и, соответственно, ФПК на их основе более стабильными (Рис. 26 (в)).

2.1.7. Масочная стереолитография

Реакционная способность ФПК в присутствии фотоинициирующих систем полифункциональный хинон - амин была исследована в условиях масочной стереолитографии на установке, схема которой представлена на рисунке 27.

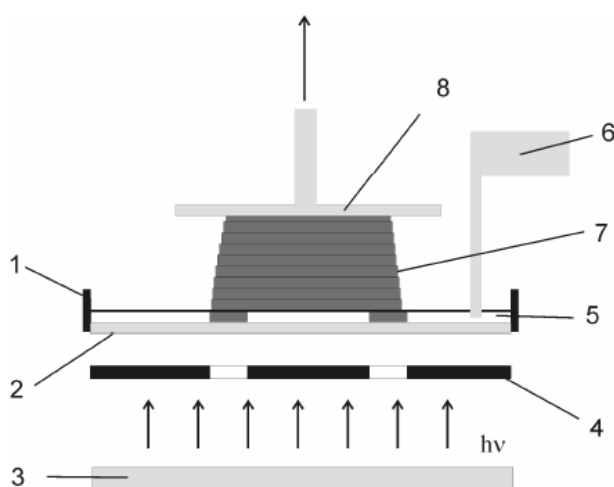


Рис. 27. Схема установки для стереолитографического синтеза: 1- реактор, 2 – дно реактора, 3 – источник видимого света, 4 – маска, 5 – ФПК, 6 – дозатор композиции, 7 – слой полимерного объекта, 8 – платформа.

Принцип формирования трёхмерного объекта послойным синтезом из моно слоя ФПК в реакторе с жёстким дном заключается в следующем. Из дозатора в реактор подается порция жидкой ФПК в объеме, необходимом для образования на дне реактора слоя композиции заданной толщины (Рис. 27). Платформа перемещается из крайнего верхнего положения вниз к дну реактора до касания со слоем композиции и образованием зазора между платформой и дном реактора равного толщине полимерного слоя в объекте. После этого проводится экспонирование слоя композиции параллельным потоком видимого света через маску, соответствующую негативу изготавливаемого слоя объекта, сформированную оптической системой. При облучении на засвечиваемых участках образуется твердый фотополимер, который приполимеризовывается к платформе. По завершении облучения платформа поднимается на высоту, необходимую

для формирования нового слоя композиции, после чего цикл повторяется. Для исследований использовали щелевые маски, изображенные на рисунке 28.

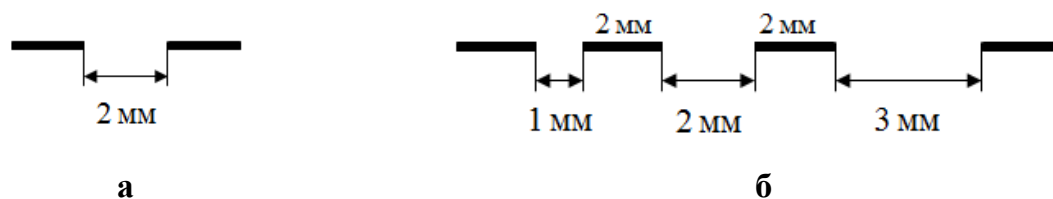


Рис. 28. Виды масок для исследования ФПК методом масочной стереолитографии.

Были приготовлены ФПК следующего состава:

1. **Q-2** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) – ОКМ-2;
2. **34** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) – ОКМ-2;
3. **38** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 мМ) – ОКМ-2.

Слой композиции толщиной 0.5 мм облучали полным светом проектора (цифровой проектор «BenQMP622с») освещённостью 70 кЛк через маску с шириной щели 2 мм (Рис. 28 (а)). Регистрировали минимальное время, за которое происходит формирование нерастекающегося полимерного слоя полиОКМ-2. Эксперимент проводили с композициями сразу после их приготовления, а также через 24 и 96 часов хранения в темноте при температуре 20°C. Результаты приведены в таблице 16. Для ФПК на основе бис-*o*-бензохинона **34** время экспонирования одного слоя составляет 12.5 сек, для хинона **38** - это лишь 8 сек, в то время как для композиции на основе **Q-2** время формирования нерастекающегося слоя полимера 27.5 сек.

Таблица 16. Время формирования неразрушающегося и нерастекающегося слоя полиОКМ-2 толщиной 0.5 мм (t) при облучении композиций на основе **Q-2**, **34** и **38**.
 $I = 70$ кЛк.

Хинон	Время хранения композиции, ч	t, сек
Q-2	0	27.5
	24	28
	96	30
34	0	12.5
	24	12.5
	96	13
38	0	8
	24	8
	96	10

Следует отметить, что в отличие от известных представителей УФ-инициаторов, проникающая способность которых ограничивается ~ 0.1 мм, спектральные особенности *o*-хинонов позволяют проводить процесс фотополимеризации в «толстом» слое (в блоке), что имеет важное значение при стереолитографическом синтезе 3D-объектов. Поэтому следующий эксперимент был направлен на изучение возможности фотоотверждения композиций с исследуемыми хинонами в слое экстремальной толщины. Для этого композиция помещалась в реактор со стеклянным дном и экспонировалась снизу через маску с определенной шириной щели (Рис. 28 (б)). Толщина слоя ФПК 5 мм. Времена засветки варьировали от 10 до 45 сек. Срезы всех полученных полимерных образцов имели форму трапеций. В зависимости от времени экспонирования менялась высота получаемых образцов **h** и размеры оснований трапеции. Исследовали влияние времени засветки и ширины щели маски на геометрию образца. Для этого по срезу каждого образца определяли его высоту **h** и нижние основания трапеций **a** (Рис. 29).

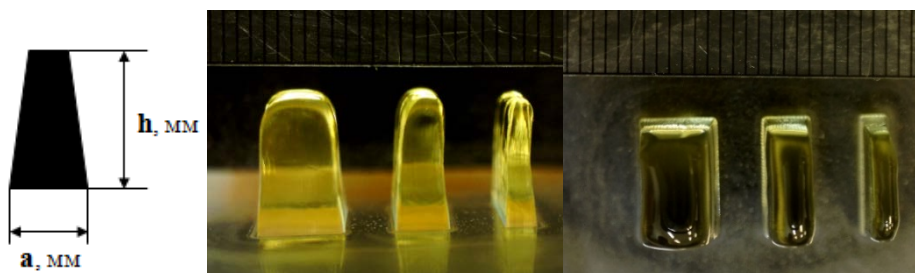


Рис. 29. Определяемые геометрические параметры среза образца и фотографии некоторых полимерных образцов (вид сбоку и сверху).

На рисунке 30 приведены фотографии образцов полиОКМ-2 (инициирующая система хинон **34** – ДМЭА), времена засветки которых составляет 10, 20 и 30 сек (маска на рисунке 28 (б)). За 10 сек формирование разделенных образцов неочевидно, однако с увеличением экспозиции образцы четко разделены и достигают заданной высоты.



Рис. 30. Фотографии образцов, изготовленных при различном времени экспонирования через маску, приведённую на рисунке 28 (б).

На рисунке 31 представлены зависимости высот образцов **h**, полученных из ФПК с различными фотоинициаторами от времени экспонирования. Видно, что при малых экспозициях не зависимо от ширины щели фотоотверждение всего слоя ФПК толщиной 5 мм не происходит. Так, для композиции на основе **Q-2** начало формирования полимерных образцов фиксируется при $t = 30$ с. Высота образца с увеличением ширины щели от 1 до 2 и 3 мм возрастает от 0.5 до 0.7 и 0.9 мм, соответственно. При $t = 45$ с максимальная высота образца составляет 2 мм (ширина щели 3 мм), причем дальнейшее экспонирование не приводит к увеличению **h**. При переходе к композициям на основе бис-*o*-хинонов картина резко меняется. Для композиций на основе **34** и **38** за 40 и 30 с, соответственно, высота образцов достигает предельной величины 5 мм, задаваемой толщиной слоя ФПК. Причем независимо от ширины щели маски, выращиваемые монослои из ФПК на основе **38**, имеют практически одинаковую высоту при времени экспонирования 30 с (когда в композиции на основании Q-2 толщина полимерного слоя меньше 1 мм).

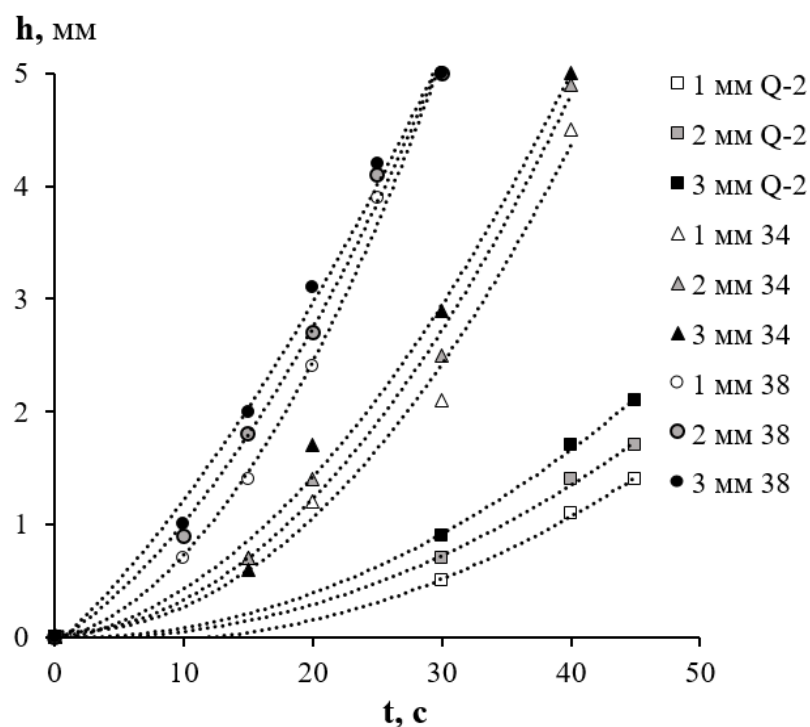


Рис. 31. Зависимость величин высот трапеций h моделей от времени экспонирования t для ФПК на основе *o*-хинонов **Q-2**, **34** и **38**.

Для каждого полимерного образца из ФПК на основе **Q-2**, **34** и **38** были измерены величины основания трапеций a . Зависимости a от времени экспонирования представлены на рисунке 32. Пунктирными линиями обозначены идеальные прямые, соответствующие отсутствию отклонений a от ширины щели маски. Видно, что лучшим приближением величины a к размерам маски, обладают образцы из композиции на основе **38** при экспозициях 25 и 30 сек и образцы из композиции на основе **34**, экспонирование которых составляет 40 сек. Размеры же моделей из композиций на основе **Q-2** существенно отклоняются от заданных размеров маски.

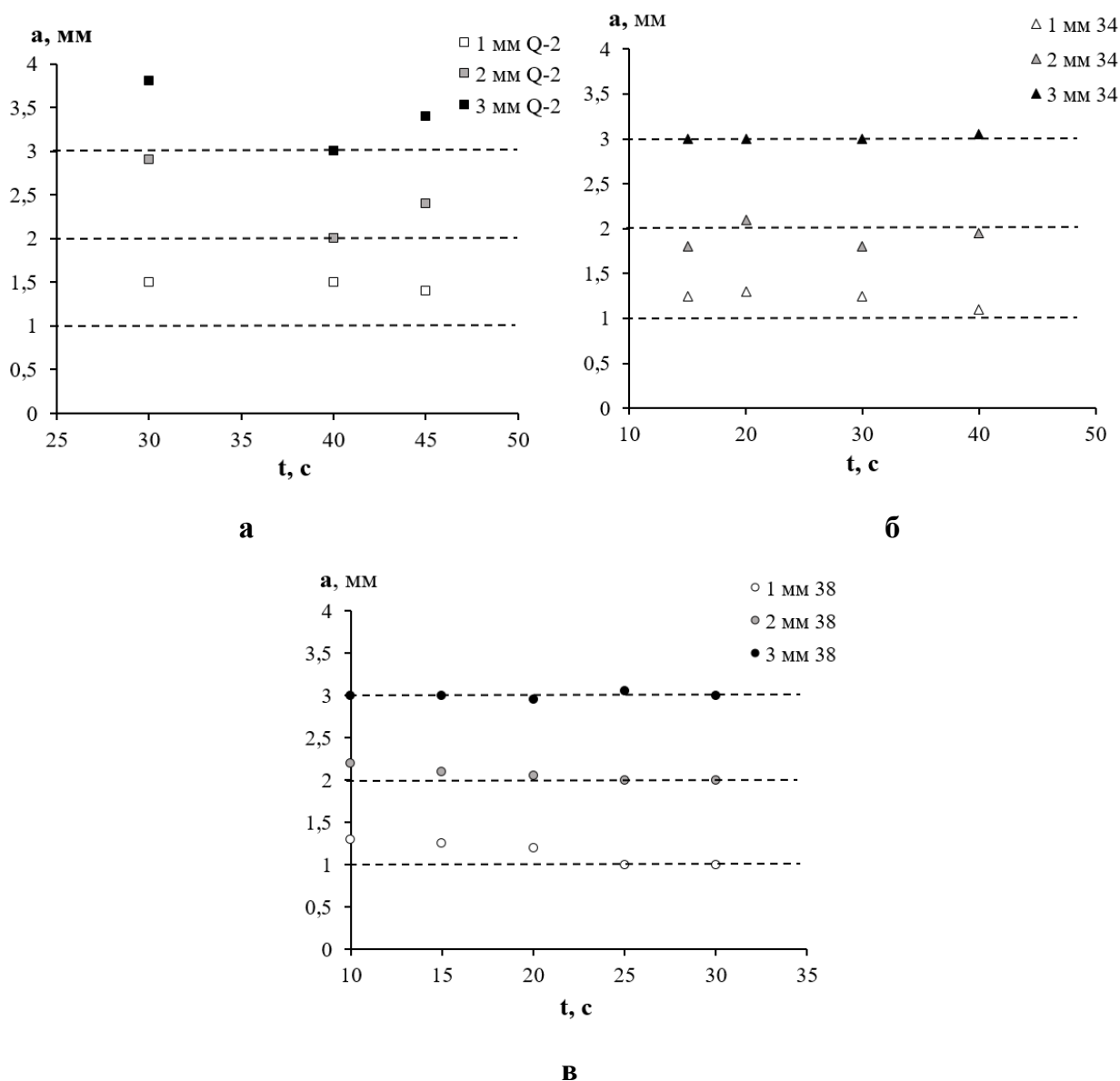


Рис. 32. Зависимости величин оснований трапеций образцов **а** от времени экспонирования **t** для ФПК на основе *о*-хинонов: **а** – Q-2, **б** - 34, **в** - 38.

Возможность фотоотверждения толстых слоёв ФПК *о*-хиноновыми фотоинициаторами основана на относительно небольшой поглощающей способности хинонов в области их спектральной чувствительности, что обеспечивает проникновение актиничного излучения в глубину слоя композиции на несколько миллиметров. В то же время, *о*-хиноны «работают» почти во всём видимом диапазоне с красной границей светочувствительности 620 – 640 нм. В соответствии с законом Рэлея светорассеяние уменьшается с увеличением длины волны излучения. Соответственно, если фотополимеризация композиции сопровождается образованием рассеивающих центров, например, пор, то длинноволновое инициирующее излучение будет подвергаться меньшему светорассеянию. Потенциально это позволяет реализовать с использованием

таких композиций процесс масочного стереолитографического синтеза пористых 3D-объектов. Очевидно, что светорассеяние иницирующего излучения на формирующихся порах должно приводить к отклонению геометрии каждого слоя от геометрии, задаваемой маской и, таким образом, к отклонению геометрии всего полимерного 3D-объекта от заданной математической модели. Для оценки величин отклонений и оптимизации состава композиции соответствующие исследования были выполнены с использованием модельной композиции ОКМ-2 – 1-бутанол 30 мас. %, фотополимеризация которой приводит к образованию пористого полимера [165].

Были приготовлены ФПК следующего состава:

1. **Q-1** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) – 1-бутанол (30 мас. %) - ОКМ-2;
2. **38** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) – 1-бутанол (30 мас. %) - ОКМ-2;

В стереолитографическом синтезе моделей использовали щелевую маску шириной 2 мм и длиной 2 см. Из указанных выше композиций были выращены 3D-модели, состоящие из 25 слоев толщиной 0.5 мм (Рис. 33). Условия стереолитографии: мощность светового потока проектора 70 кЛк (цифровой проектор «BenQMP622с»). Время засветки начального и 2-го слоя 140 сек, для каждой композиции после определённого времени её хранения время засветки 3-го и последующих слоев подбиралось так, чтобы исключить отрыв отверждённого слоя от предыдущего. Интервал между засветками 25 сек. Температура внутри установки 30 ± 1 град. После синтеза модель промывали в изопропиловом спирте в течение 30 мин.

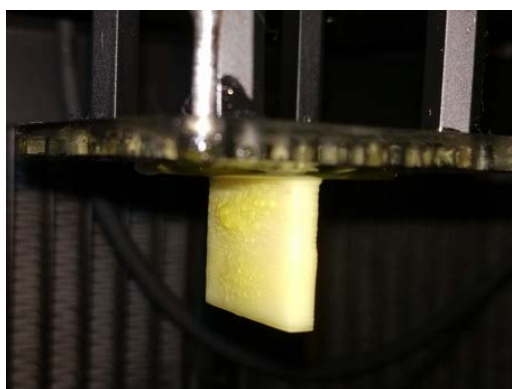


Рис. 33. Готовая модель на платформе стереолитографической установки (время хранения ФПК 1 ч).

Подобные модели были изготовлены из ФПК 1-го и 2-го состава сразу после приготовления композиции, через 24 и 72 часа их хранения. Модели, изготовленные из композиции на основе **Q-1** после 24 и 72 часов её хранения, имеют коричневую окраску.

3D-Модели из состава 2 (хинон 38), изготовленные сразу после приготовления композиции, через 24 и 72 часа её хранения не имеют окраски (бесцветны). Для исследования отклонения геометрии моделей их разрезали и анализировали отклонение ширины полимерной модели от ширины маски. Фотографии срезов представлены на рисунке 34. Как было показано выше, срез каждого слоя имеет вид трапеции. Многослойная модель состоит из таких слоёв и, соответственно, поверхность боковой стенки модели напоминает поверхность «стиральной доски». Видно, что ребристость стенки моделей из состава 1 (Q-1) больше, чем на моделях из состава 2 (бис-*o*-хинон 38), что связано с большим ингибирующим действием кислорода воздуха на полимеризацию композиций на основе Q-1. Ширина модели из состава 1, полученной через 24 часа после приготовления композиции, 1.5 – 1.75 мм (ширина щели маски 2 мм). Увеличением времени хранения состава 1 до 72 часов приводит к увеличению ребристости стенки модели, толщина модели 1.5 – 1.6 мм. У моделей из состава 2 ребристость стенки менее выражена; толщина модели 1.75 – 1.84 мм через 24 часа хранения ФПК и 1.86 – 1.95 мм через 72 часа.

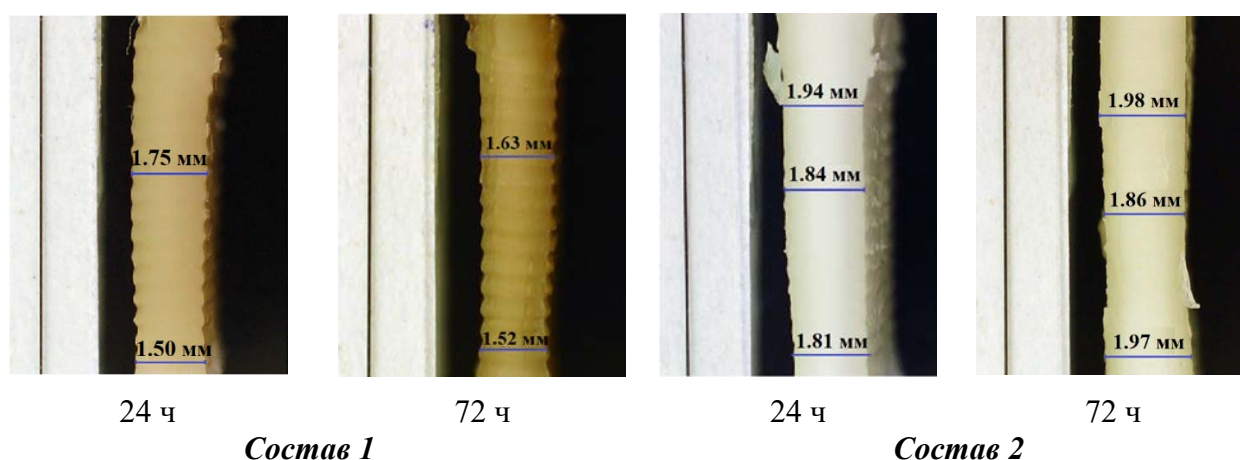


Рис. 34. Размеры нижней и верхней частей поперечных срезов для моделей из составов 1 и 2 в зависимости от времени хранения композиции.

Из составов 1 и 2 послойно синтезированы тестовые 3D-модели, включающие расположенные на различном расстоянии стенки с отверстиями (Рис. 35). Толщина одного слоя - 0.5 мм, освещённость 70 кЛк. Эксперимент проводили с композициями сразу после их приготовления, а также через 24 и 96 часов хранения в темноте при температуре 20°C. Анализировали воспроизведение моделями заданной геометрии в зависимости от времени экспонирования каждого слоя и времени хранения композиции. Толщина стенок 2 мм, расстояние между ними – 2, 3, 4 и 5 мм. На рисунке 36 приведены

фото моделей из композиций после 24 и 96 ч хранения. Видно, что модель на основе хинона **38** не меняет цветовых характеристик, а модель из композиции на основе **Q-1** окрашена и цвет ее усиливается со временем хранения композиции.

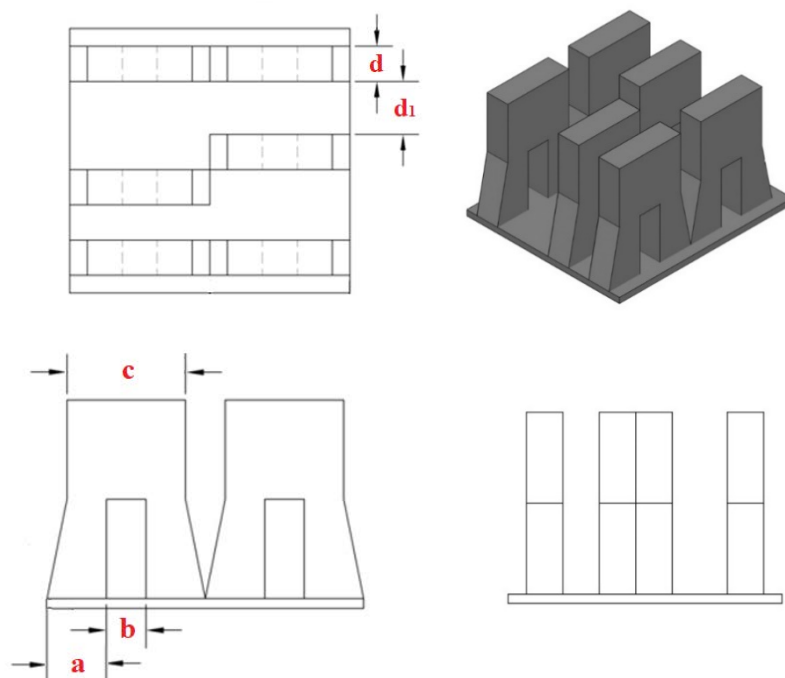


Рис. 35. Чертеж математической 3D-модели и ее изображение в проекции для послойного стереолитографического синтеза.

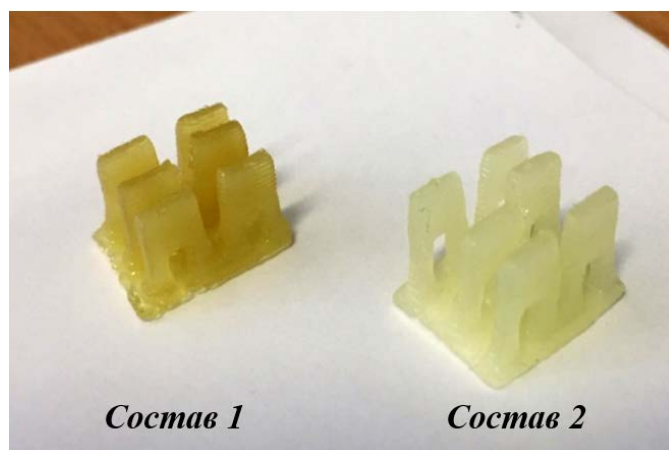


Рис. 36. Общий вид пористых полимерных моделей из ФПК состава **1** (слева, 24 часа хранения ФПК) и состава **2** (справа, 96 часов хранения ФПК).

В таблице 17 приведены геометрические характеристики выращенных моделей и времена экспонирования одного слоя в зависимости от времени хранения ФПК. Время экспонирования каждого слоя подбиралось таким образом, чтобы отклонения размеров

различных элементов модели в сторону уменьшения и увеличения были сбалансированы. В скобках приведены отклонения размеров элементов полимерной модели от математической. Из приведённых данных видно, что отклонения размеров элементов моделей из составов **1** и **2** лежат в диапазонах 0.1 – 0.4 и 0 – 0.2 мм, соответственно. Кроме того, светочувствительность состава **2** выше, чем для состава **1**. Время экспонирования одного слоя с использованием свежеприготовленной композиции для состава **1** 32 с, а для состава **2** – 22.5 с. Через 96 часов хранения композиций экспозиция слоя из состава **1** увеличивается с 32 до 40 с, а для состава **2** экспозиция не меняется и остаётся равной 22.5 с. Из этого следует, что полимерная 3D-модель из композиции состава **2** (фотоинициатор бис-*o*-хинон **38**) лучше воспроизводит геометрию математической модели; сама композиция на основе бис-*o*-хинона **38** является стабильной и обладает большей светочувствительностью, чем композиция на основе монохинона **Q-1**.

Таблица 17. Геометрические характеристики моделей и времена экспонирования одного слоя в зависимости от времени хранения ФПК на основе **Q-1** и **38** в присутствии ДМЭА. Толщина слоя – 0.5 мм, освещённость 70 кЛк.

Хинон	Время хранения ФПК, ч	Время экспонирования одного слоя, сек	Заданные и экспериментальные параметры модели				
			a , мм	b , мм	c , мм	d , мм	d₁ , мм
			3 мм	2 мм	6 мм	2 мм	3 мм
Q-1	0	32	2.8 (- 0.2)	1.9 (- 0.1)	5.8 (- 0.2)	2.2 (+ 0.2)	3.1 (+ 0.1)
	24	32.5	3.1 (+ 0.1)	1.7 (- 0.3)	5.8 (- 0.2)	2.1 (+ 0.1)	2.9 (- 0.1)
	96	40	3.2 (+ 0.2)	1.8 (- 0.2)	5.7 (- 0.3)	2.3 (+ 0.3)	2.6 (- 0.4)
38	0	22.5	3.1 (+ 0.1)	2 (0)	5.9 (- 0.1)	2.1 (+ 0.1)	3.2 (+ 0.2)
	24	22.5	3.2 (+ 0.2)	1.9 (- 0.1)	5.9 (- 0.1)	1.8 (- 0.2)	3.2 (+ 0.2)
	96	22.5	2.9 (- 0.1)	1.9 (- 0.1)	5.9 (- 0.1)	1.8 (- 0.2)	3.1 (+ 0.1)

Таким образом, продемонстрирована возможность получения по новой и достаточно простой в исполнении реакции трансэтерификации с дальнейшим окислением пространственно-экранированных бис-*o*-бензохинонов и (мет)акрилатсодержащих *o*-бензохинонов. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 с участием синтезированных *o*-бензохинонов совместно с третичными аминами протекает с близкой эффективностью при проведении процесса как в инертной атмосфере, так и на воздухе. Для бис-*o*-бензохинонов характерна устойчивость молекулы к действию других реагентов (спиртов), вследствие чего ФПК на их основе обладают большей стабильностью спектральных характеристик, а также лучшей воспроизводимостью математической модели в условиях стереолитографического синтеза 3D-объектов по сравнению с мономерными представителями *o*-бензохинонов **Q-1** и **Q-2**. За счет наличия полимеризационноспособных групп *o*-хино(мет)акрилаты встраиваются в полимерную сеть, состоящую из ОКМ-2 и ГЭМА, что снижает или вовсе исключает миграцию инициатора из конечного полимера.

2.2. Полифункциональные фотоинициаторы на основе α,α -бис(арилиден)циклопентанона

Следующим этапом работы является поиск новых высокоэффективных фотоинициаторов для реализации процесса двухфотонной фотополимеризации. Бензилиденциклопентаноновые красители относятся к числу распространенных инициаторов одно- и двухфотонной полимеризации, чувствительных в видимом диапазоне излучения. За счет наличия протяженной π -системы они обладают ограниченной растворимостью в высоковязких олигомерах, которое можно избежать добавлением в ФПК низкомолекулярных растворителей. Однако такой подход ухудшает физико-механические свойства получаемых полимерных материалов. Решить проблему можно введением в молекулу инициатора одного или нескольких объемных заместителей, например, метакрилатных групп.

2.2.1. Синтез полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов

Стартовым соединением для синтеза несимметричных и симметричных структур полимеризационноспособных бензилиденциклоалканонов является циклопентанон и альдегид **45**, полученный из *N*-фенилдиэтанолamina (Схема 38). Несимметричные бисарилиденциклопентаноны **48** и **51** были получены в три стадии. На первой стадии синтезировали арилиденциклопентаноны **46** и **49** по реакции избытка циклопентанона с бензальдегидом и 4-(диметиламино)бензальдегидом, соответственно. Далее взаимодействием **46** и **49** с эквивалентным количеством альдегида **45** в присутствии КОН в водно-спиртовой среде получены диолы **47** и **50** с выходами 72 и 50 %, соответственно. Они хорошо растворимы в спирте, умеренно растворимы в воде. Более высокий выход **47** обусловлен меньшей его растворимостью по сравнению с **50**. Реакция с избытком хлорангидрида метакриловой кислоты (2.5 экв) в хлористом метиле в течение 24 ч приводит к получению целевых несимметричных диметакрилатов **48** и **51**. Симметричный бис(арилиден)циклопентанон **53** получали взаимодействием циклопентанона с 2 молями альдегида **45**. Продукт **52** выделен с выходом 45 %. Ограниченная растворимость соединения **52** (то же для **47** и **50**) во многих органических растворителях (например, хлороформе) не позволила выделить их с более высокими выходами. Взаимодействие тетраола **52** с избытком хлорангидрида метакриловой

кислоты (4.5 экв.) в хлористом метиле в течение 24 ч дает симметричный тетраметакрилат **53**.

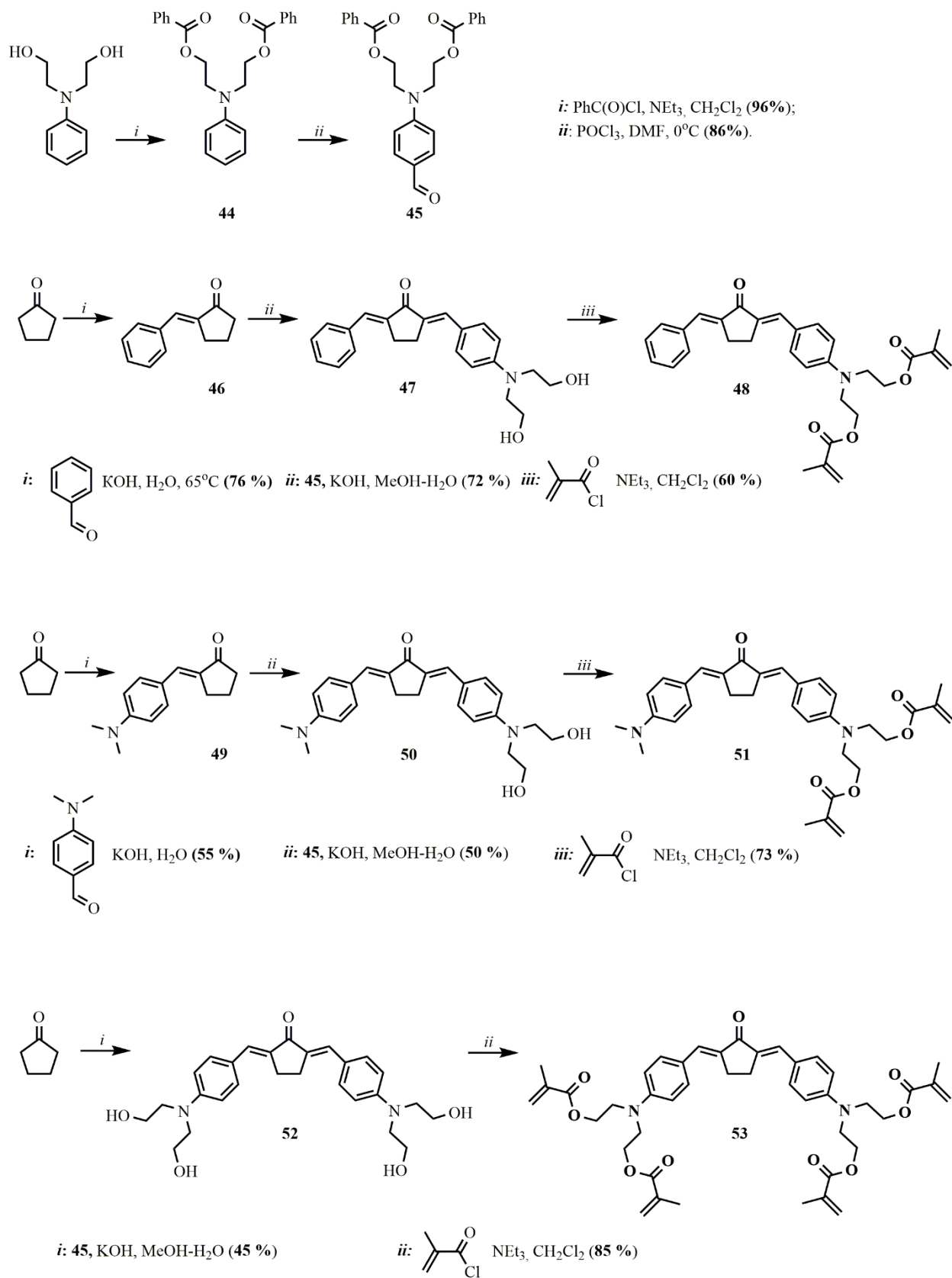


Схема 38

Все полученные соединения выделены и охарактеризованы физико-химическими методами исследования (ЯМР, ИК, УФ-спектроскопиями). Для соединений **51** и **53** выращены монокристаллы из смеси CH_2Cl_2 - гексан (1 : 2) и их структура подтверждена с помощью метода РСА (Рис. 37 и 38, соответственно).

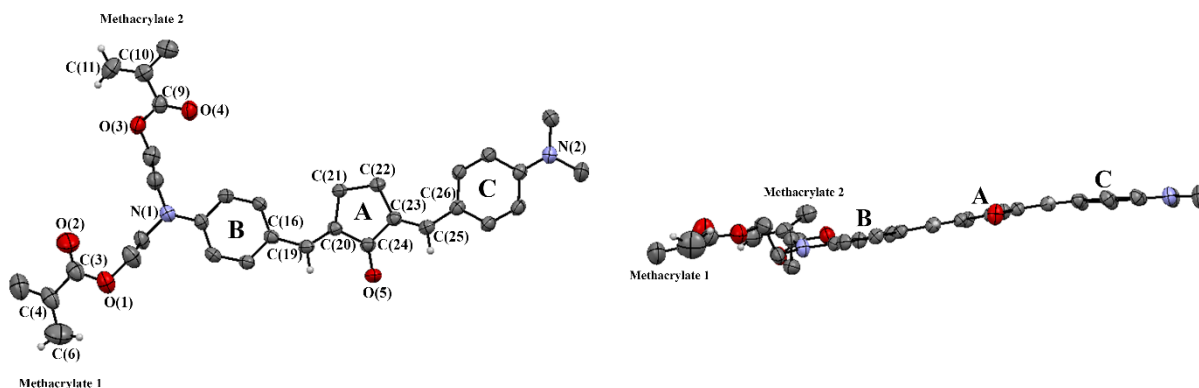


Рис. 37. Молекулярная структура диметакрилата **51** в двух проекциях. Тепловые эллипсоиды даны с 50%-ой вероятностью.

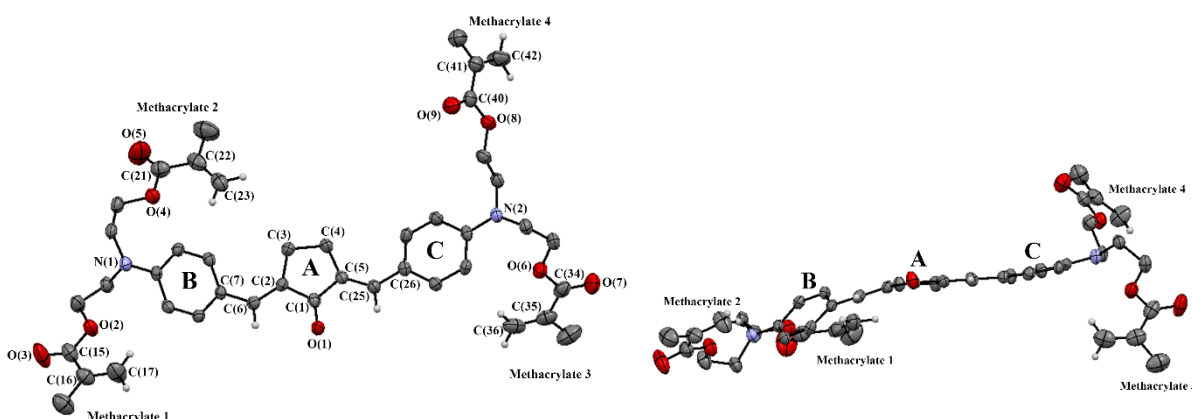


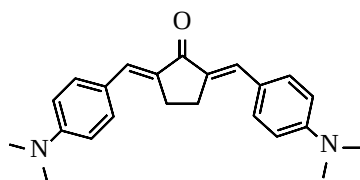
Рис. 38. Молекулярная структура тетраметакрилата **53** в двух проекциях. Тепловые эллипсоиды даны с 50%-ой вероятностью.

В молекулярных структурах соединений **51** и **53** бензольные кольца В и С не являются эквивалентными. Атомы кольца В в структуре красителя **51** (Рис. 37) находятся в сопряжении с кольцом А, сопряжение кольца С с π -системой колец А и В нарушено – угол между плоскостями кольца С и плоскости А-В составляет 7.5° . Для структуры красителя **53** характерно более явное нарушение сопряжения плоскости кольца В с плоскостью колец А и С, угол между ними - 37.5° (Рис. 38). Поворот между плоскостями осуществляется по связям C(25)-C(26) и C(6)-C(7) для **51** и **53**, соответственно. В фрагментах C(16)C(19)C(20)C(24)(O(5))C(23)C(25)C(26) (**51**) и

$C(7)C(6)C(2)O(1)(C(1))C(5)C(25)C(26)$ (**53**) наблюдается типичное для сопряженных систем альтернирование связей. Однако искажение сопряженной системы в **53** приводит к тому, что связь $C(2)C(6)$ короче, чем $C(25)C(5)$ и составляет 1.342(2) и 1.348(2) Å. Длины подобных связей в структуре **51** равнозначны и составляют каждая по 1.448(5) Å. Данное значение больше на 0.1 и 0.16 Å по сравнению с длинами связей $C(2)C(6)$ и $C(25)C(5)$ в **53**. Атомы $C(21)$ и $C(22)$ в **51** (тоже для $C(4)$ и $C(3)$ в **53**) являются sp^3 -гибридизованными и не входят в сопряженную π -систему. Длины связей $C(24)O(5)$ в **51** и $C(1)O(1)$ в **53** составляют 1.236(5) и 1.232(2) Å, соответственно. Вероятно, в растворе для обоих красителей наблюдается колебание данных колец, при котором в эффективном сопряжении всегда находится одно из ароматических колец.

2.2.2. Электрохимические и фотофизические характеристики соединений **48**, **51** и **53**

Дальнейшие исследования по фотохимии, а также одно- и двухфотонной фотополимеризации инициаторов **48**, **51** и **53** будут представлены в сравнении с известным в литературе инициатором, структура которого представлена ниже:



МВАС

Методом ЦВА исследованы электрохимические свойства красителей в растворах ацетонитрила (MeCN). Вид кривых ЦВА соединений **48**, **51** и **53** имеют аналогичный соединению **МВАС** характер: наблюдается квазиобратимая волна восстановления в области -1.5 – 1.3 В (восстановление карбонильной группы) и две необратимые (в случае соединения **51** (Рис. 39 (в)) три волны) слабopазрешённые волны окисления в области 0.8 - 1.1 В, соответствующие окислению третичных аминов (Рис. 39). Полученные значения **МВАС** близки к литературным данным [167]. Таким образом, введение заместителей в аминофрагмент, а также его отсутствие, подобно соединению **48**, незначительно изменяет окислительно-восстановительные свойства бис(арилиден)овых красителей, а влияет лишь на растворимость соединения.

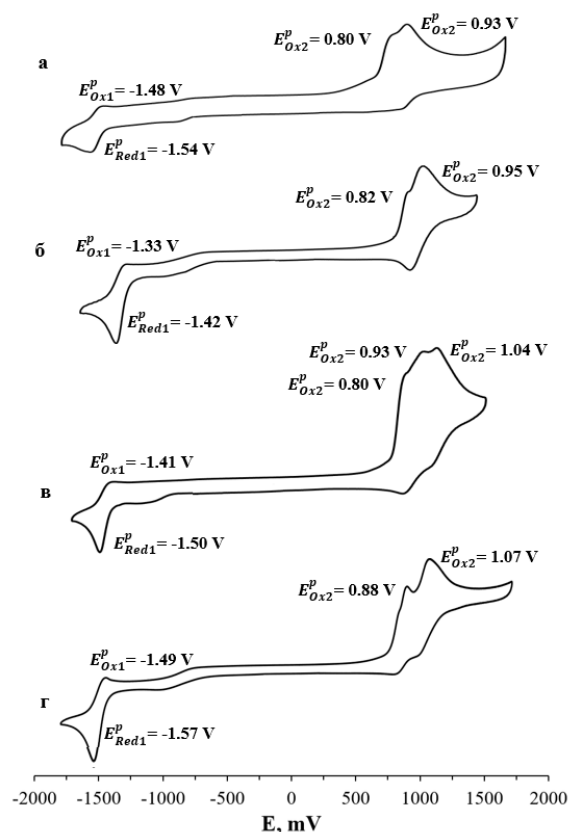


Рис. 39. Кривые ЦВА соединений **МВАС** (а), **48** (б), **51** (в) и **53** (г). MeCN, Ag/AgCl/KCl(нас.), 0.1 M (NBu₄)ClO₄, скорость сканирования 200 мВ с⁻¹.

Объединенные графики нормированных электронных спектров поглощения и флуоресценции для соединений **МВАС**, **48**, **51** и **53** в ДМСО представлены на рисунке 40, фотофизические характеристики – в таблице 18. Все красители имеют интенсивную полосу поглощения в интервале 350—530 нм, соответствующую внутримолекулярному переносу заряда от электронодонорных аминогрупп к центральной акцепторной карбонильной группе. Для несимметричных производных **48** и **51** появляется полоса поглощения, особенно заметная для **48**, в области ~ 300 нм, характеризующая колебания ароматических колец. Появление широкой полосы поглощения в области 300 нм для красителя **48** обусловлено не столько отсутствием метакрилатных групп с одной стороны молекулы, сколько отсутствием донорной NMe₂-группы, приводящей к нарушению симметрии зарядов донорных и акцепторных составляющих молекулы. Замена метильной группы в **МВАС** на этилметакрилатные в **51** и **53** приводит к гипсохромному сдвигу λ_{max} в спектре поглощения на 3 и 5 нм, соответственно, в ДМСО при сохранении значения молярного коэффициента экстинкции ($\epsilon = 79400$, 78200 и 77800 М⁻¹ см⁻¹). Гипсохромный сдвиг λ_{max} в спектре поглощения красителя **48** относительно **МВАС** составляет 22 нм, при этом коэффициент экстинкции уменьшается

в 1.34 раза. Для красителя **53** обнаружен значительный положительный сольватохромизм (например, краситель $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}(\text{ДМСО}) - \lambda_{\text{max}}(\text{толуол}) = 32 \text{ нм}$). Этот факт свидетельствует о более высокой полярности возбужденного состояния молекулы по отношению к основному состоянию. Значение $\Delta\lambda$ для **48** и **51** равны 5 и 12 нм, соответственно. Максимумы флуоресценции соединений **48**, **51** и **53** в растворе ДМСО наблюдаются при 576, 564 и 547 нм, соответственно. Квантовый выход флуоресценции для **53** составляет 0.09. По данным эксперимента Z-сканирования, величина двухфотонного поглощения соединения **53** при 780 нм составляет 147 GM. Данное значение входит в необходимый интервал значений **б**, характеризующих потенциальную возможность использования подобного рода красителей в процессах двухфотонной фотополимеризации.

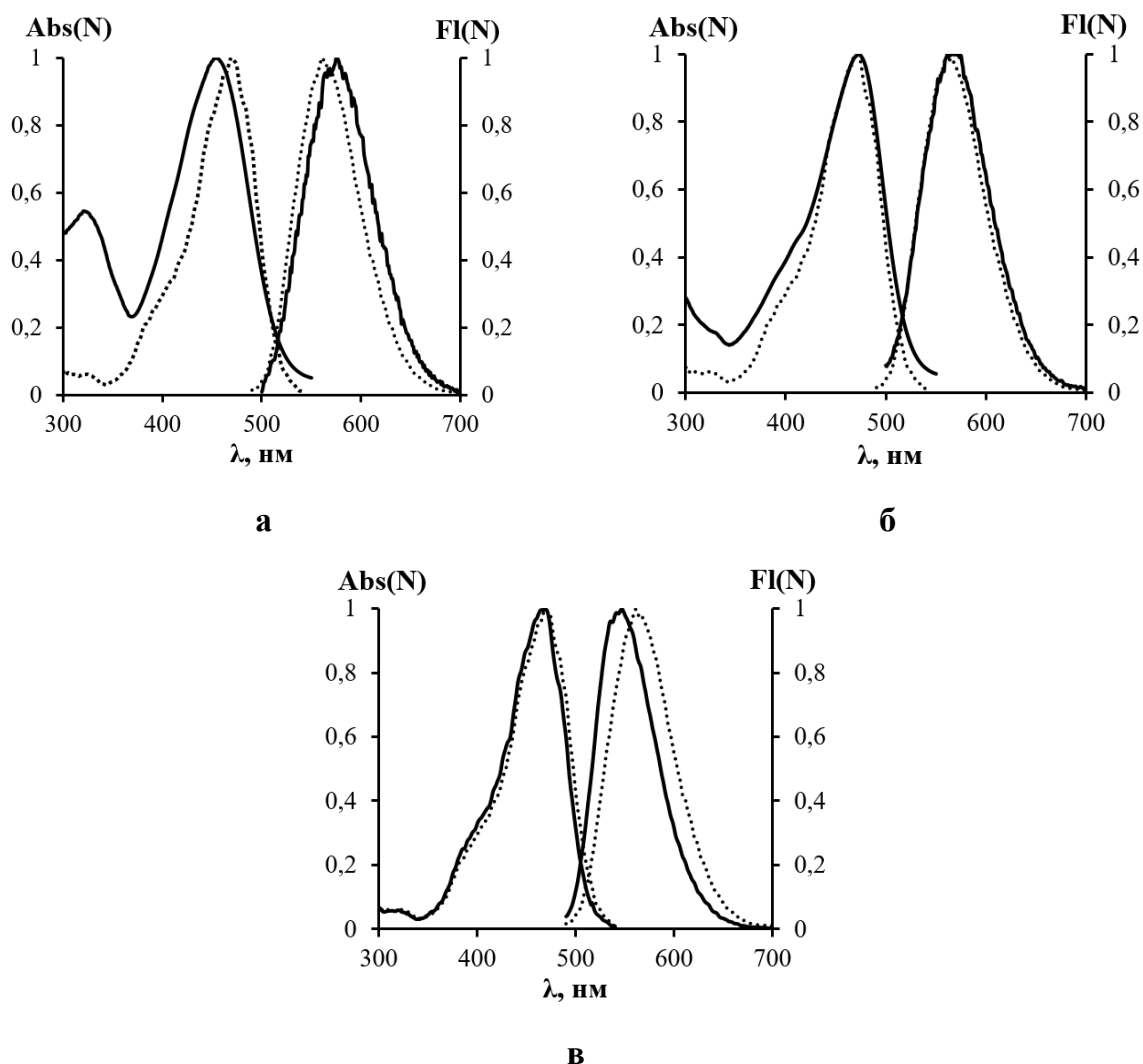


Рис. 40. Нормированные электронные спектры поглощения и флуоресценции для соединений МВАС (пунктирная линия), **48** (а), **51** (б) и **53** (в) в ДМСО, $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ нм}$, при комнатной температуре.

Таблица 18. Фотофизические характеристики соединений **МВАС**, **27**, **30** и **32** в ДМСО

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$	ϵ , GM
МВАС	475	79400	560	0.13*	526*
48	453	59120	576	-	
51	472	78200	564	-	
53	470	77800	547	0.09	147

*литературные данные

Облучение растворов **МВАС**, **48**, **51** и **53** светом $\lambda = 395$ нм приводит к их обесцвечиванию (Рис. 41). Кинетика фотопревращения красителей описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка, что соответствует протеканию реакции фотовосстановления красителей по механизму внутри- или межмолекулярного переноса электрона и межмолекулярного переноса протона [125]. Скорость фотовосстановления **МВАС** в 2.5 и 1.5 раза выше, чем у соединений **48** и **53**, соответственно (Рис. 42 (а)). Для **51** скорость фотопревращения превышает таковую для всех остальных соединений, в частности она более чем в 2 раза больше скорости фотовосстановления **МВАС**. Такое различие в скоростях реакции обусловлено легкостью образования комплекса столкновения двух молекул красителя **51**, поскольку доступ к одной из Н-донорных аминогрупп не затруднен объемными этилметакрилатными группами, в отличие, например, от соединения **53**. Соответственно, наблюдаемая константа скорости фотопревращения красителя **51** в 3.3 раза больше ($k_{51} = 1327 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), чем таковая для **53** ($k_{53} = 405 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Рис. 42 (б)). Наименьшее значение константы скорости фотовосстановления характерно для фотоинициатора **48** ($k_{48} = 248 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), для которого образование комплекса столкновения ограничивается отсутствием свободной NMe_2 -группы. Однако у **53**, имеющего две пространственно затрудненные донорные группы, k_{53} больше в 1.6 раза, чем k_{48} . Это связано с большей вероятностью образования комплекса столкновения и, соответственно, переноса электрона и протона в нем. Но в отличие от **53**, NMe_2 -группы у **МВАС** свободны, что объясняет увеличение значения константы скорости в $k_{\text{МВАС}}$ в 1.5 раза ($k_{\text{МВАС}} = 619 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Таким образом, предложенный ранее механизм фотодеградаци для кетона Михлера (Схема 7 в литературном обзоре) соответствует исследуемым в данной работе соединениям и включает в себя три стадии: 1) фотовозбуждение молекулы красителя (фотоакцепторной ее части) до триплетного

состояния за счет поглощения двух фотонов; 2) внутри- или межмолекулярный перенос электрона с образованием ион-радикальной пары; 3) перенос протона с образованием кетильного и аминильного радикалов.

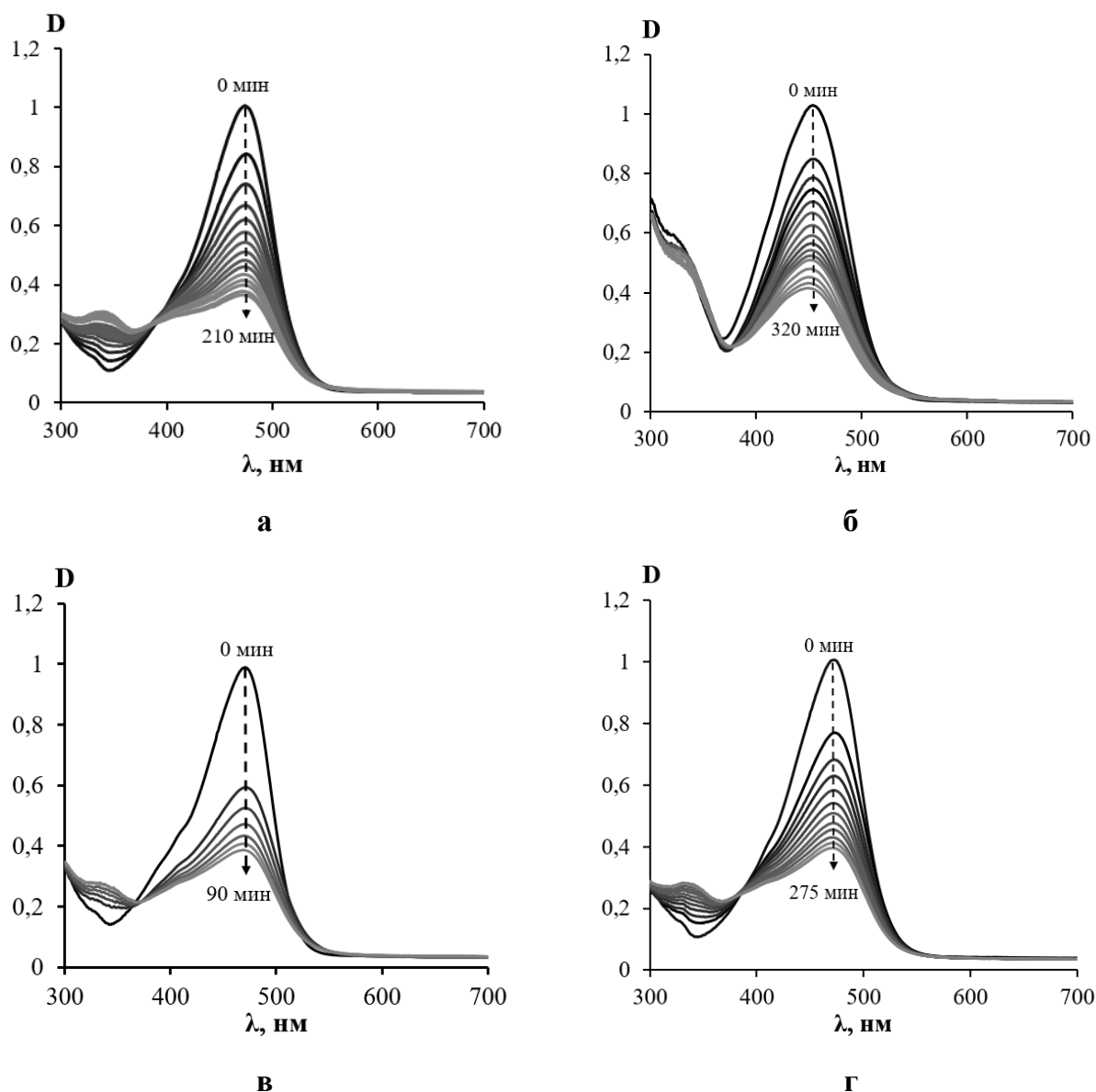


Рис. 40. Изменения спектров поглощения растворов **МВАС** (а), **48** (б), **51** (в) и **53** (г) в ДМСО при облучении светом LED 395 нм мощностью 20 мВт/см², воздух.

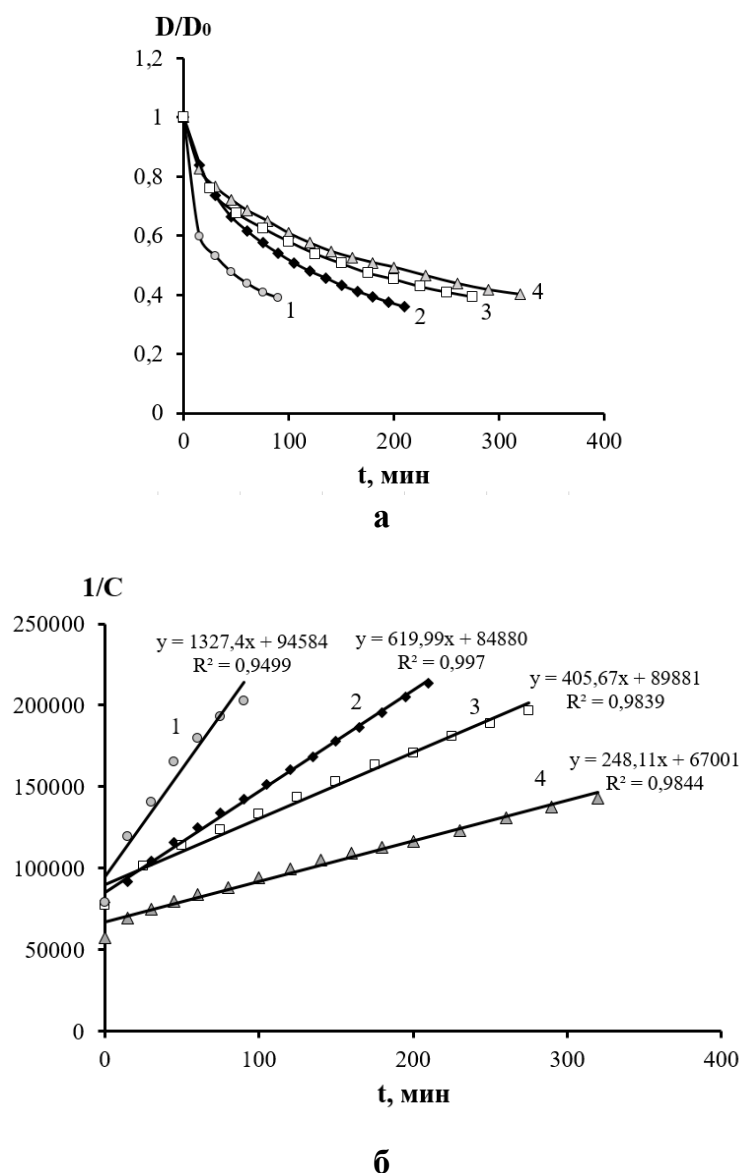


Рис. 42. Зависимости отношений оптических плотностей D/D_0 (а) и $1/C$ (б) от времени засветки t , LED 395 нм мощностью 20 мВт/см² для соединений **51** (1), **МВАС** (2), **53** (3) и **48** (4), воздух.

2.2.3. Однофотонная фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии МВАС и красителей **48**, **51** и **53**.

Кинетику однофотонной фотополимеризации исследовали методом FTIR-спектроскопии. Облучение композиции производили с помощью светодиодной системы с $\lambda=385$ и 410 нм с регулируемым диапазоном интенсивностей 0-48 мВт/см² в месте расположения образца. Для изучения фотоинициирующей способности соединений **МВАС**, **48**, **51** и **53** были приготовлены семь ФПК на основе ПЭТА, обозначение и состав которых представлены в таблице 19. Кинетические кривые фотополимеризации составов К1-К8 приведены на рисунке 43.

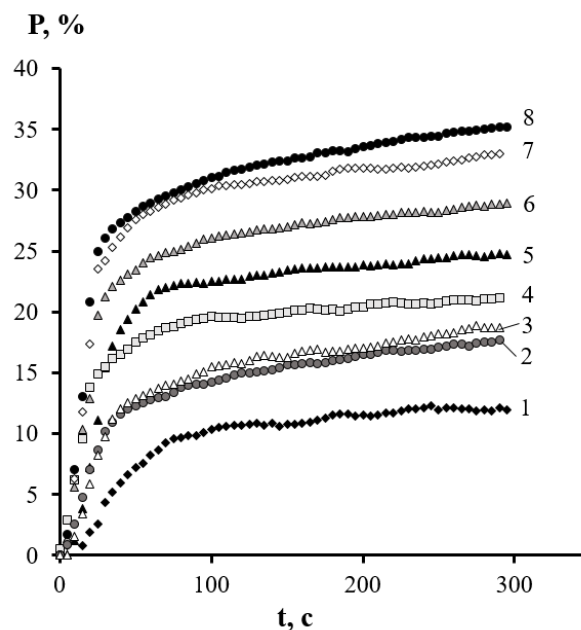


Рис. 43. Кинетические кривые однофотонной фотополимеризации ПЭТА: 1 – К1, 2 - К2, 3 – К3, 4 – К4, 5 – К5, 6 – К6, 7 – К7, 8 – К8. $\lambda = 385$ и 410 нм, мощность облучения 33.6 мВт/см². Время полимеризации 5 мин. Воздух.

Таблица 19. Кинетические параметры однофотонной фотополимеризации ПЭТА в присутствии **МВАС**, **48**, **51** и **53**. $\lambda=385$ и 410 нм, мощность облучения 33.6 мВт/см².
Время полимеризации 5 мин. Воздух.

№	Фотоинициатор (ФИ)	[ФИ], мМ	Амин [амин] = 1 мМ	$W_{\max} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	P, %
К1	МВАС	2.5	-	2.2	12
К2	48	2.5	-	3.9	17
К3	51	2.5	-	4.0	19
К4	48	11.5	-	5.3	22
К5	53	2.5	-	6.7	24
К6	53	11.5	-	7.8	28
К7	53	11.5	ТЭА	11.0	31
К8	53	11.5	ДМА	12.6	35

Из представленных данных видно, что все красители инициируют полимеризацию ПЭТА. Наибольшей эффективностью инициирования среди К1-К3 и К5 обладает краситель **53** в составе композиции К5. ФПК на основе **48** (К2) и **51** (К3) имеют схожую реакционную способность, однако они уступают композиции К5, начальная скорость полимеризации которой более, чем в 1.5 раза выше. Композиция К1 (**МВАС**)

имеет худшие кинетические характеристики по сравнению с остальными ФПК. Следует отметить, что растворимость красителей **48** и **53** в ПЭТА значительно выше, чем у остальных красителей. Этот факт позволяет изучать фотополимеризацию в присутствии **48** и **53** в широком диапазоне концентраций инициатора (2.5-11.5 мМ) без использования дополнительных добавок растворителя. Увеличение концентрации красителей **48** и **53** в композиции в 4.6 раза (К4 и К6) приводит к увеличению как начальной скорости процесса, так и конверсии. При этом, реакционная способность композиции К6, и даже К5, все же превышает таковую для К4. Добавление третичных аминов, таких как триэтанолламин ТЭА (К7) и ДМА (К8), в качестве доноров водорода дополнительно увеличивают приблизительно в 1.5 раза начальную скорость фотополимеризации и повышают величину предельной конверсии мономера.

Композицию К6 использовали для определения влияния интенсивности облучения (I) на начальную скорость полимеризации ПЭТА. На рисунке 44 представлена зависимость $\lg W_0$ от $\lg I$, из которой следует, что $W_0 \sim I^{0.5}$. Это говорит о том, что обрыв цепи полимеризации протекает по реакции рекомбинации или диспропорционирования двух макрорадикалов, несмотря на то, что процесс фотополимеризации проводили на воздухе.

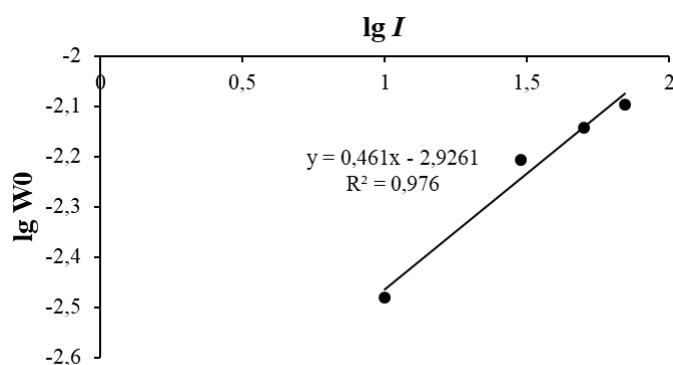


Рис. 44. Зависимость начальной скорости фотополимеризации W_0 композиции К6 от интенсивности иницирующего излучения I в логарифмических координатах. Воздух.

2.2.4. Двухфотонная фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии МВАС, 48, 51 и 53

Фотоиницирующая способность композиций К1-К6 методом двухфотонной полимеризации исследовали на установке Nanoscribe Photonics Professional. С использованием воздушного объектива 20х с числовой апертурой $NA=0.5$ были

подобраны режимы литографии для исследуемых ФПК. Разность мощностей между порогом полимеризации (E_t) и переэкспозицией (E_b) представляет собой рабочий диапазон мощностей фотополимеризации или окно изготовления (FW - fabrication window). Для определения порога фотополимеризации и переэкспозиции проводили тест, в котором варьировали мощность лазерного излучения и скорость сканирования. Таким образом, для каждой скорости сканирования определены пороговые значения мощности излучения. На рисунке 45 изображена характерная картина тестовых линий, изготовленных с помощью Nanoscribe Photonics Professional, для композиции K5. Для других ФПК картина выглядит аналогично.

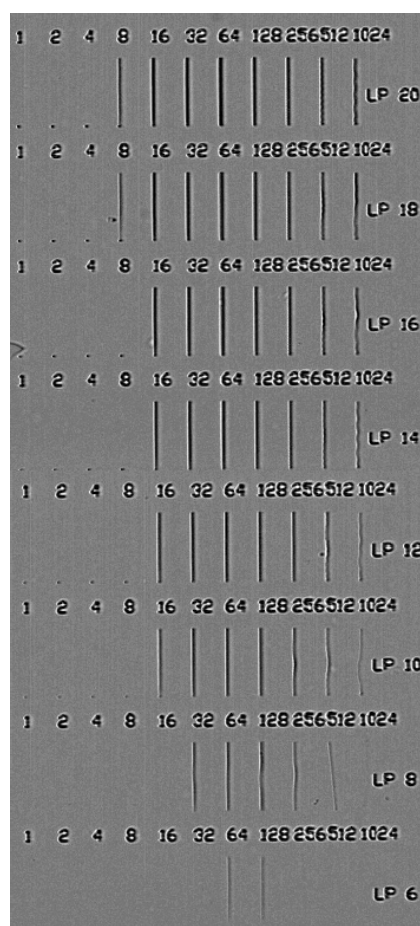


Рис. 45. Изображение в оптическом микроскопе тестовых линий, изготавливаемых с помощью Nanoscribe Photonics, для композиции K5. Справа указана мощность в мВт (максимальное значение - 50 мВт, лазерное излучение с длиной волны 780 нм и длительностью импульса 100 фс). Над каждой линией указана скорость смещения вокселя (скорость сканирования) относительно подложки (единица мкм/с).

Поскольку стандартная рабочая скорость для изготовления 3D-структур составляет 100 мкм/с, то значения FW для K1-K6 определены для этой скорости

(таблица 20). Для К1 наблюдается достаточно узкий диапазон рабочих мощностей. Замена периферийных CH_3 -групп в МВАС на этилметакрилатные группы в красителях **48**, **51** и **53** позволяет существенно расширить интервал рабочих мощностей в окнах изготовления. Это коррелирует с реакционной способностью данных композиций в эксперименте по однофотонной полимеризации (Таблица 19). Таким образом, активность того или иного фотоинициатора для двухфотонной фотополимеризации, в ряду аналогов, может быть определена в кинетических экспериментах по однофотонной фотополимеризации. Отсутствие необходимости уникального оборудования на предварительной стадии исследования существенно упрощает оптимизацию состава ФПК для нанолитографии. Композиции К3 и К5 имеют одинаковые значения пороговых мощностей и переэкспозиции, но для красителя **51** в К5 концентрация 2.5 мМ – предельная. При этом переэкспозиция в 50 мВт для К3 и К5 является граничной для установки Nanoscribe Photonics, но не для ФПК.

Таблица 20. Технологические окна изготовления для композиций К1-К6.
Скорость сканирования 100 мкм/с. Воздух

ФПК	FW, мВт
К1	17 ÷ 30
К2	10 ÷ 47
К3	6 ÷ 50
К4	3 ÷ 22
К5	6 ÷ 50
К6	2 ÷ 42

Увеличение концентрации инициаторов **48** и **53** до 11.5 мМ в К4 и К6 приводит к снижению пороговой мощности до 3 и 2 мВт и одновременно уменьшает мощность при переэкспозиции до 22 и 42 мВт, соответственно. Дальнейшее исследование по изготовлению 3D-структур были выполнены для композиции К6.

2.2.5. Изготовление 3D-микроструктур с помощью двухфотонной фотополимеризации с использованием композиций К6

3D-Микроструктуры изготавливали на установке Nanoscribe Photonic Professional с DLW-режимом литографии. Композиция экспонировалась фемтосекундным

сфокусированным лазерным лучом с длиной волны 780 нм (объектив Zeiss PlanApo с числовой апертурой NA=1.4). С целью экспериментального определения параметров литографии, при которых наблюдается оптимальное соотношение между размером линейного элемента и степенью конверсии, на основе композиции К6 созданы стандартные 3D-структуры типа “поленница”. Оптимальное соотношение между толщиной линии и механической стабильностью наблюдалось при мощности излучения вблизи 6 мВт и линейной скоростью литографии 100 мкм/с. На рисунке 46 представлено SEM-изображение структуры “поленница”, формируемой при использовании мощности излучения 8.5 мВт при скорости записи 100 мкм/с.

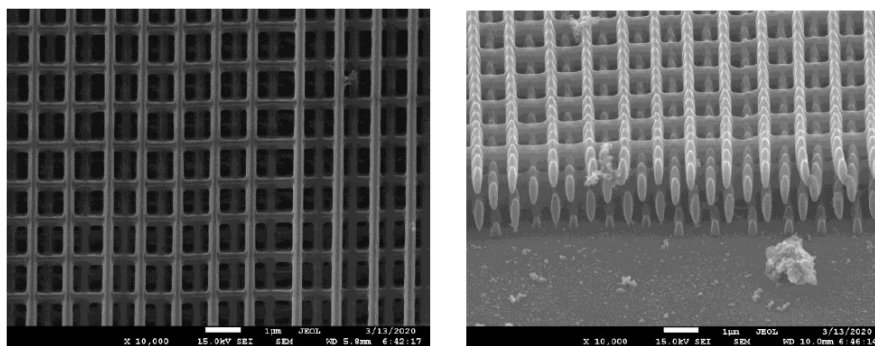


Рис. 46. SEM-изображение структуры “поленница”, формируемой при использовании мощности излучения 8.5 мВт при скорости записи 100 мкм/с. Вид сверху - слева, вид сбоку – справа.

Высота полученных структур 4 - 5 мкм, они механически устойчивы. Методом электронной микроскопии измерены размеры объемного элемента литографии для данной структуры. Аксиальный размер вокселя составляет 1075 нм, а латеральный - 310 нм. С подобными параметрами литографии была проведена DLW-фотолитография 3D-микроструктур сложной архитектуры (Рис. 47).

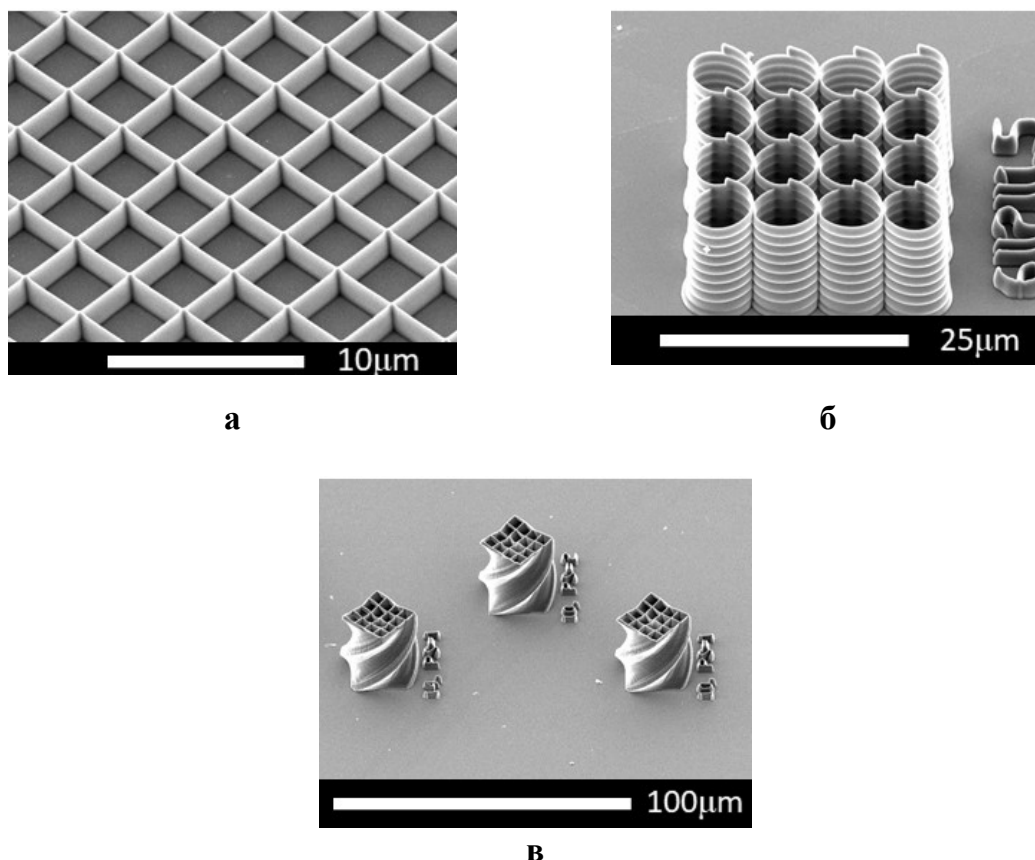


Рис. 47. SEM-изображения полимерных структур, полученных из композиции К6 методом DLW-стереолитографии: а) клеточный каркас с размером клетки 4 мкм; б) цилиндрическая спиральная структура с шагом спирали 1.5 мкм; в) «скрученный» клеточный каркас с размером клетки 4 мкм.

Для изготовления структур с размерами менее 100 нм использовался метод прямого лазерного письма с мощностью вблизи порогового значения и специальная геометрия структур. Сформированные структуры состоят из массива опорных линий («рельсы») и массива тонких линий («шпалы»), созданных в режиме припороговой фотолитографии (Рис. 48). Линейная скорость литографии для «рельсов» и «шпал» составляла 170 мкм/с. Окно изготовления (FW) для К6 при скорости сканирования 170 мкм/с находится в интервале $0.9 \div 46$ мВт. Для создания «рельсов» средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения составляла 8 мВт. Для получения наиболее механически устойчивых структур расстояние между «рельсами» варьировалось от 1 до 16 мкм. Для создания «шпал» средняя мощность фемтосекундного лазерного излучения была увеличена с 0.85 до 2 мВт с шагом 0.05 мВт.

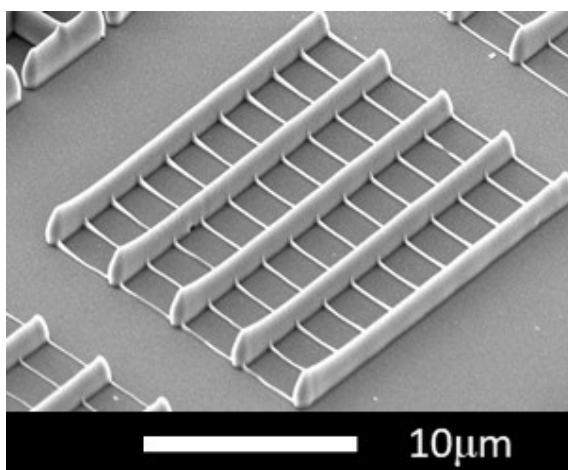


Рис. 48. SEM-изображения полимерных структур «шпалы-рельсы», полученных из композиции состава К6 методом DLW-стереолитографии.

Полученные тонкие линейные элементы имеют размеры менее 300 нм. Для них характерна асимметричная форма. Вследствие повышенной концентрации свободных радикалов мономера и пониженной концентрации кислорода линия «шпал» уширяется. По мере удаления от линии «рельс» концентрация свободных радикалов уменьшается, а концентрация кислорода достигает среднего значения в композиции, в результате чего линия утоньшается. Для полученных структур наблюдается высокая повторяемость результатов. Среди изготовленных линейных структур («шпал») были получены линейные элементы с латеральным размером 70 ± 5 нм (менее $\lambda/10$) при мощности лазерного излучения 1 мВт (Рис. 49).

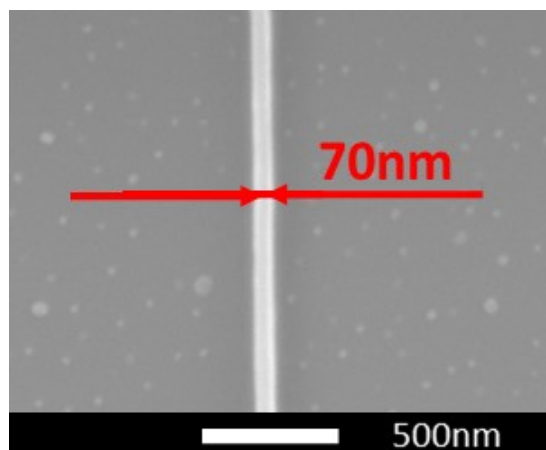


Рис. 49. SEM-изображение наименьшего размера литографического элемента полимерной структуры «шпалы-рельсы», полученного из композиции состава К6.

Ранее для композиций с бисарилиденовыми красителями, содержащими фотоинициаторы, подобные МВАС, были получены структуры с наименьшим размером линейного элемента ~ 250 нм при рабочей мощности лазера 12 мВт [168]. Полученные

значения ширины линии 70 нм являются рекордными для композиций и процессов без использования фотоуправляемого ингибирования. Таким образом, введение метакрилатных фрагментов улучшает растворимость фотоинициатора в среде мономере, тем самым давая возможность увеличивать светочувствительность ФПК за счет повышения содержания фотоинициатора в композиции. А ограниченная диффузия фотоинициатора, благодаря наличию в структуре метакрилатных фрагментов, позволяет отверждать лишь определенный объем композиции, избегая нежелательного инициирования полимеризации на периферийных участках засвечиваемой области.

2.2.6. Миграционные характеристики фотоинициаторов MBAC и 53 и биосовместимость полимеров на их основе

Введение метакрилатных фрагментов позволяет фотоинициатору встраиваться в полимерную матрицу в ходе полимеризации, тем самым предотвращая вымывание непрореагировавших молекул инициатора из конечного полимера. Для оценки данного свойства были синтезированы полимеры с использованием композиций состава K1, K5 и K6 без и с добавлением фотоинициатора ДАК и проведены эксперименты по экстракции красителей в ДМСО из измельченных образцов. На рисунке 50 представлены спектры поглощения экстрактов в ДМСО после выдерживания в них образцов в течение 20 дней. Видно, что концентрация инициатора в экстрактах из полимеров на основе **MBAC** значительно выше, чем в экстрактах из полимера на основе красителя **53**.

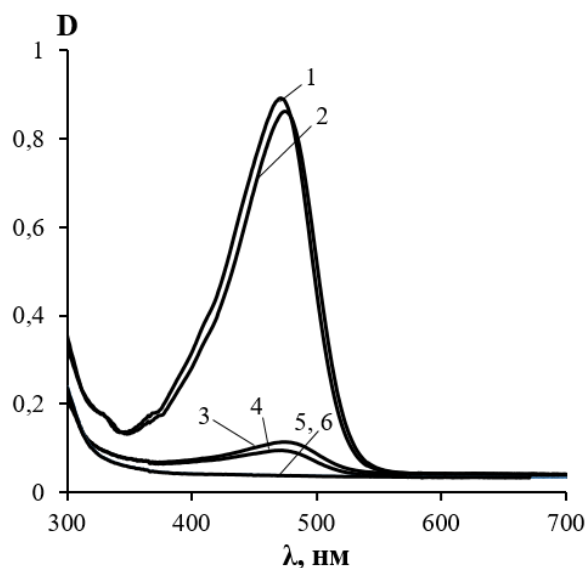


Рис. 50. Электронные спектры поглощения экстрактов в ДМСО измельченных образцов: 1 – К6, 2 – К1, 3 – К1+ДАК, 4 – К5, 5 – К6+ДАК, 6 – К5+ДАК. Общее время вымачивания 20 дней.

Содержание инициатора **53** в экстракте (К5, Таблица 21) в 8 раз меньше, чем у **МВАС** (К1). Миграция красителя **53** в К6 составляет около 13% (почти такая же, как и для К5). Добавление термоинициатора (ДАК) уменьшает миграцию **МВАС** в К1 до 11 % и исключает ее для красителя **53** в композициях К5 и К6. Таким образом, фотоинициатор **53** эффективно встраивается в структуру полученного полимера.

Таблица 21. Значения суммарной конверсии для полимерных образцов на основе МВАС и 53 и их содержание в экстракте по отношению к начальной концентрации в ФПК, %.

ФПК	Р _{max} , %	Содержание инициатора в экстракте, %			
		2 дня	5 дней	10 дней	20 дней
К1	11 ^a	64.7	88.3	88.9	89.8
К1 + ДАК	13 ^b	9.4	10.0	10.8	11.0
К5	20 ^a	9.3	10.8	11.0	11.2
К5 + ДАК	23 ^b	0	0	0	0
К6	24 ^c	13.1	13.2	13.3	13.
К6 + ДАК	26 ^d	0	0	0	0

^a 1.5 ч, LED@395

^b 1.5 ч, LED@395 и 1.5 ч лампа

^c 4 ч, LED@395

^d 4 ч, LED@395 и 1.5 ч лампа

Для полимерных образцов (**К1 + ДАК** и **К6 + ДАК**) были проведены исследования цитотоксичности, адгезии и жизнеспособности поверхностно зависимых клеток (дермальных фибробластов человека) при культивировании их на поверхности полимеров. По результатам МТТ-теста после одного дня экстракции образец **К1 + ДАК** обладает выраженной цитотоксичностью (ранг цитотоксичности (РЦ) равен 3), в то же время образец **К6 + ДАК** нецитотоксичен (РЦ=1, Таблица 22, Рис. 51).

Таблица 22. Ранг цитотоксичности

Относительная скорость роста	Ранг цитотоксичности
100	0
75 - 99	1
50 - 74	2
25 - 49	3
1 - 24	4
0	5

Повторные исследования дали те же результаты. При 7-дневном экстрагировании образец **К6 + ДАК** также не обладает цитотоксичностью (РЦ=1), а полимерный образец **К1 + ДАК** все еще остается цитотоксичным (РЦ=2).

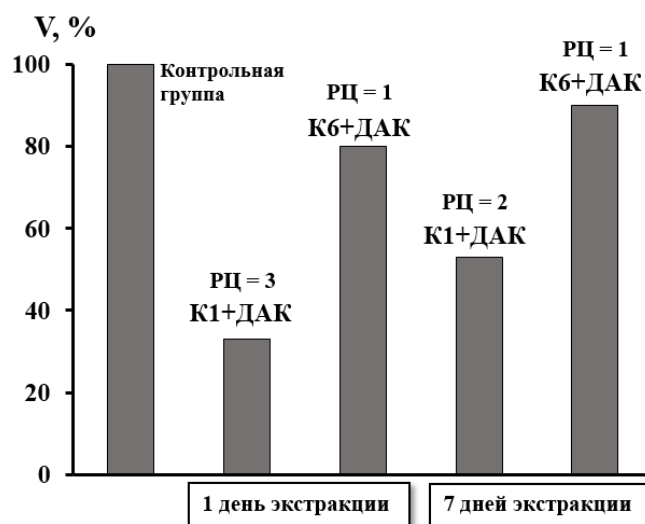


Рис. 51. Жизнеспособность клеток дермальных фибробластов человека (V, %) после 1 и 7 дней культивирования в полимерных образцах, содержащих красители **МВАС** и **53**.

Методом флуоресцентной микроскопии оценены различные соотношения ядер жизнеспособных клеток на поверхности полимерных материалов **К1 + ДАК** и **К6 + ДАК**. На поверхности образцов **К1 + ДАК** (Рис. 52 (а)) наблюдается преобладание ядер мертвых клеток, окрашенных зеленым цветом (NucGreen™ Dead 488 fluorochrome), и небольшое количество «синих» ядер жизнеспособных клеток (Hoechst 3334). Напротив, на поверхности материала **К6 + ДАК** обнаружено большое количество крупных правильных по форме жизнеспособных клеточных ядер. Среди них обнаружены единичные, мелкие округлые ядра мертвых клеток ~1-2 % (Рис. 52 (б)). Доля мертвых клеток на поверхности образца материала **К1 + ДАК** в разных экспериментах варьировалась от 53 до 57%.

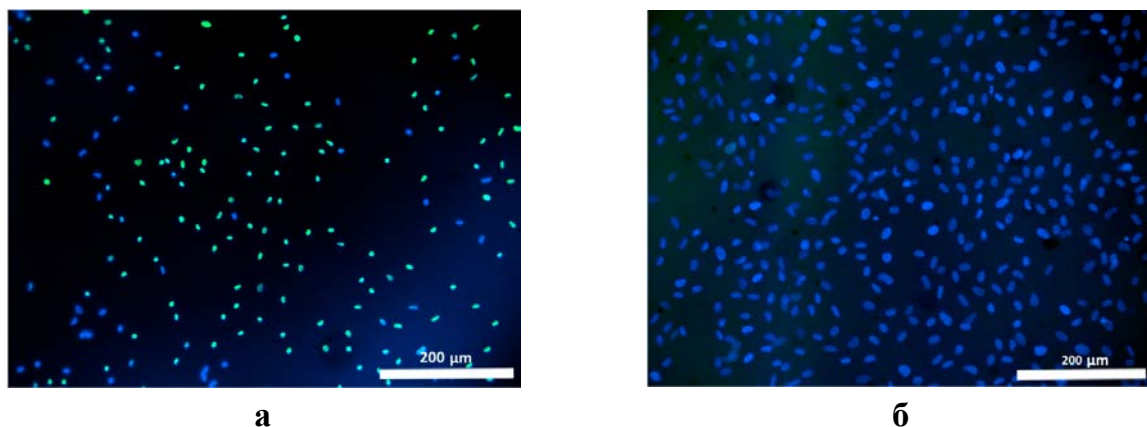


Рис. 52. Ядра дермальных фибробластов человека после 24 ч культивирования на поверхности полимерных образцов: **а** - **МВАС** (**К1 + ДАК**); **б** - **53** (**К6 + ДАК**). Флуоресцентная микроскопия, флуорохром Hoechst 3334 (BDPharmingen™) - синие пятна – ядра жизнеспособных клеток, флуорохром NucGreen™ Dead 488 (Invitrogen™) – зеленые пятна-ядра мертвых клеток; SW. 100x

При культивировании на образцах **К6 + ДАК** в течение 48 часов фибробласты хорошо адгезировались: клетки имеют типичную веретенообразную или звездчатую форму с выраженными отростками, овальными ядрами, окрашенными в синий цвет (флуорохром Hoechst 3334), и гомогенной цитоплазмой, окрашенной в зеленый цвет (флуорохром Calcein AM). Они были равномерно распределены по поверхности образцов. Через 48 ч на поверхности среди описанных выше клеток можно наблюдать деление клеток (показано белой стрелкой, Рис. 53). Таким образом, полученные результаты показывают, что лучшая биосовместимость **К6 + ДАК** обусловлена сниженной подвижностью красителя **53** в полимерной матрице, что делает его перспективным для биомедицинских применений.

Таким образом, полученные фотоинициаторы на основе α, α -бис(арилиден)циклопентанонов несимметричной и симметричной структуры инициируют как одно-, так и двухфотонную фотополимеризацию ПЭТА. Решающую роль в эффективности фотоинициирования играет число полимеризационноспособных групп в молекуле фотоинициатора и его растворимость в среде олигомера. Данным требованиям полностью соответствует тетраметакрилат **53**. Из композиции на его основе (**К6**) удастся методом DLW-фотолитографии получить линейные элементы с рекордным разрешением в 70 нм. Кроме того, для соединения **53** исключена миграция из конечного полимера, за счет чего полимерный материал является нецитотоксичным.

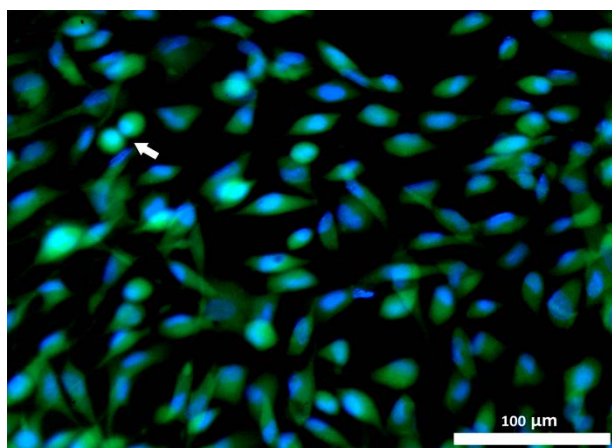


Рис. 53. Рост количества фибробластов на поверхности образца **К6 + ДАК** после 48 часов культивирования. Флуоресцентная микроскопия, синяя окраска - ядра клеток, флуорохром Hoechst 3334; зеленая окраска - цитоплазма жизнеспособных клеток - флуорохром Calcein AM; делящиеся клетки указаны стрелкой; SW. 200х.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (**Q-1**) (99% “Aldrich”), 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (99%, «Aldrich») (**Q-2**). 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-*о*-бензохинон (**Q-3**) синтезировали по методике [162]. 2,5-бис((Е)-4-(диметиламино)бензилиден)циклопентанон (**МВАС**) синтезировали по методике [127]. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из *n*-гексана. 4-Метокси-*N,N*-диметиланилин *n*-CH₃O-ДМА (“Fluka”), *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин *n*-(CH₃)₂N-ДМА (“Fluka”), 4-Метил-*N,N*-диметиланилин *n*-CH₃-ДМА (98,5%, «Aldrich»), *N,N*-диметиланилин ДМА (99%, «Aldrich»), 4-бром-*N,N*-диметиланилин *n*-Br-ДМА (97%, «Aldrich»), 4-Формил-*N,N*-диметиланилин *n*-H(O)C-ДМА («Fluka»), циано-*N,N*-диметиланилин *n*-NC-ДМА (“Fluka”). *N,N*-диметилциклогексиламин (ДМЦГА) и триэтанолламин (ТЭА) использовали без дополнительной очистки. *N,N*-диметилэтанолламин (ДМЭА) очищали вакуумной перегонкой над NaOH. 1-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) («Aldrich»), диметакрилат α,α -бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоль (ОКМ-2) (ООО “Корунд”, Россия) и пентаэритритол триалкрилат (ПЭТА) («Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Тoluол очищали по стандартной методике [169].

Методы исследования

ЯМР-спектроскопия: ¹H, ¹³C ЯМР-спектры снимались в дейтерированных растворителях на спектрометрах Bruker DPX200 (200 МГц), Bruker Avance Neo 300 (300 МГц) и Bruker AV400 (400 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) по δ шкале, значения констант спин-спинового взаимодействия (*J*) приведены в Гц. Для регистрации спектров ЯМР использовались CDCl₃, AcOH-*d*₄, DMSO-*d*₆.

ИК-спектроскопия: ИК-спектры записаны на спектрометре с Фурье-преобразователем "Specord M-80" в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹ в вазелиновом масле.

УФ- и видимая спектроскопия: электронные спектры поглощения и эмиссии записаны на спектрометрах СФ-56 («ЛОМО», Россия) и Perkin-Elmer Lambda UV-vis при комнатной температуре.

Элементный анализ был проведен на С, Н, N-анализаторе Euro EA 3000, а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для пирокатехинов, хинонов, красителей были получены при $T = 100$ (2) К на дифрактометрах «Bruker D8 Quest» (пирокатехины **30** и **33**, хиноны **34**, **36**, **38** и **39**) Agilent SuperNova (пирокатехин **31**) (CuK α radiation, $\lambda = 1.54184$ Å), Agilent Xcalibur E (красители **51** и **53**). Данные по интенсивности были собраны и интегрированы с помощью программ APEX2 и SMART [170]. Структуры были расшифрованы двойным пространством и прямыми методами и уточнены по F2 с помощью SHELX [171, 172]. Все неводородные атомы были найдены из дифференциальных карт Фурье и уточнены анизотропно. Все атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с Uiso (H) = 1.2Ueq (C) (Uiso (H) = 1.5Ueq (C) для CH₃-групп). Программа SADABS [173, 174] использовалась для введения поправок на поглощение. Структуры задепонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC - 1844624 (**30**), 1844625 (**31**), 1844626 (**33**), 1998601 (**34**), 1998602 (**36**), 1998603 (**38**), 1998604 (**39**), 2111457 (**53**) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures (Cambridge Crystallographic Data Centre).

Кристаллографические данные соединения **30** (C₃₃H₅₂O₆, $M = 544.74$). Кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P-1$, $a = 15.2122(5)$, $b = 15.2891(5)$ и $c = 16.3234(5)$ Å, $\alpha = 66.5230(1)^\circ$, $\beta = 66.0510(1)^\circ$, $\gamma = 84.7040(1)^\circ$, $V = 3171.51(18)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.141$ г/см³, $\mu = 0.077$ мм⁻¹, $F(000) = 1192$. Число наблюдаемых отражений 28797, число независимых отражений 12420 ($R_{\text{int}} = 0.0247$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0403$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1033$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.038$. Остаточная электронная плотность 0.238/–0.227 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **31** (C₃₄H₅₄O₆, $M = 558.77$). Кристаллическая система моноклинная, пространственная группа $P2(1)/c$, $a = 9.5182(7)$, $b = 15.4117(9)$ и $c = 11.1199(8)$ Å, $\beta = 93.932(7)^\circ$, $V = 1627.36(19)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{расч}} = 1.140$ г/см³, $\mu = 0.076$ мм⁻¹, $F(000) = 612$. Число наблюдаемых отражений 24478, число независимых отражений 3191 ($R_{\text{int}} = 0.0429$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0401$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1031$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.033$. Остаточная электронная плотность 0.291/–0.198 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **33** (C₃₄H₅₄O₇, $M = 574.77$). Кристаллическая система орторомбическая, пространственная группа $P2(1)2(1)2(1)$, $a = 10.4399(4)$, $b = 11.7539(6)$ и $c = 27.3482(11)$ Å, $V = 3355.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.138$ г/см³, $\mu = 0.078$ мм⁻¹, $F(000) = 1256$. Число наблюдаемых отражений 57720, число независимых

отражений 9785 ($R_{\text{int}} = 0.0360$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0405$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.0967$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.048$. Остаточная электронная плотность 0.255/–0.247 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **34** (C₃₂H₄₆O₆, $M = 526.69$). Кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P1$, $a = 9.8257(7)$, $b = 10.8671(8)$ и $c = 14.0510(9)$ Å, $\alpha = 100.406(3)^\circ$, $\beta = 90.075(3)^\circ$, $\gamma = 90.420(4)^\circ$, $V = 1475.60(18)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{расч}} = 1.185$ г/см³, $\mu = 0.080$ мм^{–1}, $F(000) = 572$. Число наблюдаемых отражений 6882, число независимых отражений 4950 ($R_{\text{int}} = 0.0377$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0805$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1773$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.068$. Остаточная электронная плотность 0.290/–0.335 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **36** (C₃₄H₅₀O₆, $M = 554.74$). Кристаллическая система моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 24.6406(15)$, $b = 11.7979(7)$ и $c = 12.2934(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117.2994(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3175.7(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.160$ г/см³, $\mu = 0.078$ мм^{–1}, $F(000) = 1208$. Число наблюдаемых отражений 16600, число независимых отражений 3835 ($R_{\text{int}} = 0.0302$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0460$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1029$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.052$. Остаточная электронная плотность 0.397/–0.192 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **38** (C₃₆H₅₄O₆, $M = 582.79$). Кристаллическая система моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 25.692(14)$, $b = 12.149(7)$ и $c = 11.919(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.315(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3335(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.161$ г/см³, $\mu = 0.077$ мм^{–1}, $F(000) = 1272$. Число наблюдаемых отражений 10095, число независимых отражений 2352 ($R_{\text{int}} = 0.1303$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.1147$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1493$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.071$. Остаточная электронная плотность 0.237/–0.250 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **39** (C₃₆H₅₀O₇, $M = 570.74$). Кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P1$, $a = 9.5388(4)$, $b = 9.6584(4)$ и $c = 18.9126(8)$ Å, $\alpha = 84.952(2)^\circ$, $\beta = 87.143(2)^\circ$, $\gamma = 68.646(2)^\circ$, $V = 1616.20(12)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{расч}} = 1.173$ г/см³, $\mu = 0.080$ мм^{–1}, $F(000) = 620$. Число наблюдаемых отражений 24305, число независимых отражений 9561 ($R_{\text{int}} = 0.0313$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0795$ [$I > 2s(I)$], $wR_2 = 0.1356$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.018$. Остаточная электронная плотность 0.346/–0.282 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **51** ($C_{33}H_{38}N_2O_9$, $M = 542.65$). Кристаллическая система моноклинная, пространственная группа $P2(1)/n$, $a = 11.4400(8)$, $b = 11.7608(9)$, $c = 21.9646(17)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 91.560(6)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2954.1(4)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч.}} = 1.220$ г/см³, $\mu = 0.082$ мм⁻¹, $F(000) = 1160$. Число наблюдаемых отражений 29621, число независимых отражений 5216 ($R_{\text{int}}=0.0364$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.1391$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.3192$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.039$. Остаточная электронная плотность 0.714/–0.428 е/Å³.

Кристаллографические данные соединения **53** ($C_{43}H_{50}N_2O_9$, $M = 738.85$). Кристаллическая система триклинная, пространственная группа $P-1$, $a = 9.1901(5)$, $b = 14.4163(7)$, $c = 16.2467(7)$ Å, $\alpha = 71.058(4)$, $\beta = 74.013(4)$, $\gamma = 86.897(4)^\circ$, $V = 1955.70(18)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{расч.}} = 1.255$ г/см³, $\mu = 0.088$ мм⁻¹, $F(000) = 788$. Число наблюдаемых отражений 34836, число независимых отражений 8444 ($R_{\text{int}}=0.0547$). Итоговое значение R_{ind} : $R_1 = 0.0503$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1010$ (по всем параметрам), добротность $F^2 = 1.045$. Остаточная электронная плотность 0.256/–0.229 е/Å³.

Электрохимические исследования. Окислительно-восстановительные потенциалы определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке (потенциостат “Elins P-45X”) в атмосфере аргона. Рабочий электрод – неподвижный стеклоглеродный электрод ($d = 2$ мм), вспомогательный электрод – платиновая проволока. Электрод сравнения Ag/AgCl/KCl (нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала составляет 0.2 В с⁻¹. Растворитель - ацетонитрил. Фоновый электролит – 0.1 М (NBu₄)ClO₄ («Aldrich»), дважды перекристаллизованный из водного раствора этанола и высушенный в вакууме (48 часов) при 50°C.

Кинетические исследования реакции трансэтерификации. Методом ¹H ЯМР-спектроскопии определены скорости достижения равновесия в системе пирокатехин **25** – гександиол – AcOH-*d*₄. Компоненты системы (пирокатехин **25** – 0.0317 г, гександиол-1,6 – 0.0070 г и различные концентрации AcOH-*d*₄ – 0.5, 1.0, 1.5 моль/л) растворяли в специально очищенном CDCl₃ (хлороформ взбалтывали с карбонатом калия для удаления HCl/DCl, затем полученную смесь фильтровали). Общий объем реакционной смеси составил 0.6 мл ($[25]_0 = 0.2$ моль/л, $[диол]_0 = 0.1$ моль/л). Затем смесь помещали в датчик ЯМР-спектрометра. Образец нагревали до 318 К.

Конверсию пирокатехина **25** (P) определяли по следующему уравнению:

$$P(\%) = \frac{I(3.48 \text{ м. д.})}{I(3.48 \text{ м. д.}) + I(3.43 \text{ м. д.})} \times 100\%$$

$I(3.48 \text{ м. д.})$ – интегральная интенсивность CH_3O -группы в пирокатехине **25**,

$I(3.43 \text{ м. д.})$ - интегральная интенсивность фрагмента CH_3OD в соединениях **27** и **28**.

Текущая концентрация пирокатехина **25** определяли следующим образом:

$$C(\mathbf{25}), \text{ моль/л} = \frac{I(4.90 \text{ м. д.})}{100} \times [\mathbf{25}]_0$$

$I(4.90 \text{ м. д.})$ – интегральная интенсивность CH_2 -фрагмента в соединении **25**.

Текущая концентрация соединений **27** и **28**:

$$C(\mathbf{27} + \mathbf{28}), \text{ моль/л} = \frac{I(4.93 \text{ м. д.})}{I(4.93 \text{ м. д.}) + I(4.90 \text{ м. д.}) + I(5.46 \text{ м. д.})} \times [\mathbf{25}]_0$$

$I(4.93 \text{ м. д.})$ – интегральная интенсивность OCH_2 фрагмента в соединениях **27** и **28**,

$I(5.46 \text{ м. д.})$ - интегральная интенсивность OCH_2 фрагмента в соединении **26**

Текущая концентрация соединения **26**:

$$C(\mathbf{26}), \text{ моль/л} = \frac{I(5.46 \text{ м. д.})}{I(4.93 \text{ м. д.}) + I(4.90 \text{ м. д.}) + I(5.46 \text{ м. д.})} \times [\mathbf{25}]_0$$

Текущая концентрация метанола в системе:

$$C(\text{MeOD}), \text{ моль/л} = \frac{I(3.43 \text{ м. д.})}{I(3.43 \text{ м. д.}) + I(3.48 \text{ м. д.})} \times [\mathbf{25}]_0$$

Для изучения кинетики фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов готовили растворы реагентов в толуоле (мольное соотношение хинон : амин = 1 : 50), помещали в спектрофотометрическую кювету $l = 1.0$ см и экспонировали. При проведении исследований в инертной атмосфере толуольный раствор предварительно деаэрировали и насыщали аргоном. В качестве источника света использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством, освещённость полным светом лампы в плоскости передней стенки кюветы 13 кЛк. Из светового потока лампы с помощью светофильтра ЖС-16 выделяли излучение $\lambda \geq 470$ нм. Наблюдаемую

константу скорости фотовосстановления *o*-хинонов k_H определяли графически по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\ln([(Q)_0]/[(Q)_t]) - \tau$, где τ - время засветки.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_f) **МБАС** и **53** в ДМСО измеряли с использованием родамина 6G в этаноле в качестве эталона ($\Phi_f=0.95$) по стандартной методике [175].

Сечение двухфотонного поглощения. Величину сечения двухфотонного поглощения (σ) для красителя **53** определяли методом Z-сканирования с фемтосекундным лазером TIF-15 (Авеста, Россия). Родамин 6G ($\sigma_{R6G}=134 \text{ GM}$) в метаноле использовали в качестве эталона [176].

Фотопревращения красителей. Красители **МБАС**, **48**, **51** и **53** ($1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) растворяли в ДМСО и заливали в кварцевую спектрофотометрическую кювету ($l = 1 \text{ см}$). Растворы в кюветах облучали с помощью светодиода с $\lambda = 395 \text{ нм}$ мощностью 20 мВт/см^2 на расстоянии $d = 7 \text{ см}$. Регистрировали изменение спектра поглощения растворов при разной продолжительности облучения. Текущие концентрации красителей в растворах рассчитывали по интенсивности полосы поглощения в области 400 нм .

Кинетику фотополимеризации ОКМ-2 исследовали термографическим методом. ФПК готовили растворением *o*-бензохинона и амина в олигомере (ОКМ-2). Готовую композицию заливали в стеклянные ампулы диаметром 3.5 мм , помещали в измерительную ячейку термографической установки. Для проведения эксперимента в инертной атмосфере ФПК предварительно деаэрировали. Источником света служила лампа КГМ-24-250 с фокусирующим устройством. Освещенность в области измерительной ячейки термографической установки 40 кЛк . В качестве эталонного образца использовали ампулу с заполимеризовавшейся композицией того же состава. Методом графического интегрирования термографических кривых рассчитывали степень превращения олигомеров, строили кинетические кривые и зависимости приведенной скорости фотополимеризации ($W/[M]$) от глубины полимеризации (P). При расчетах использовали теоретическое значение теплоты полимеризации 112 кДж/моль , исходя из наличия двух метакрилатных групп в молекуле диметакрилата. Фотополимеризация ОКМ-2 с добавлением 1-октанола и диизононилфталата исследовали методом FTIR-спектроскопии [177]. Регистрировали спектры с

использованием спектрометра ФТ-801 (Simex, Россия) и блока НПВО-А с алмазным элементом. Облучение композиции производили рассеянным светом лампы видимого света с фокусирующим устройством (проектор Benq MP622c). Интенсивность облучения - 50 кЛк. Конверсия ОКМ-2 рассчитывали по изменению интенсивности полосы поглощения метакрилатных групп 1634 см^{-1} относительно неизменяющейся интенсивности полосы в области 1453 см^{-1} (CH_3 -группа в ОКМ-2). Каждая кинетическая кривая полимеризации представляет собой средний результат трех экспериментов, отличающихся максимальной скоростью поверхностной полимеризации и ограничивающей конверсию не более чем на 5 %.

Однофотонная фотополимеризация ПЭТА в присутствии красителей. ФПК готовили растворением красителей в ПЭТА. Кинетику полимеризации ПЭТА исследовали методом FTIR-спектроскопии. Регистрировали спектры с использованием спектрометра ФТ-801 (Simex, Россия) и блока НПВО-А с алмазным элементом. Для фотополимеризации использовалась интегральная светодиодная система с $\lambda = 385$ и 410 нм с регулируемым диапазоном мощности облучения $0\text{--}48\text{ мВт/см}^2$ в месте расположения ФПК. Конверсия ПЭТА рассчитывали по изменению интенсивности полосы поглощения акрилатных групп 806 см^{-1} относительно неизменяющейся интенсивности полосы в области 1720 см^{-1} (C=O -группа в ПЭТА). Каждая кинетическая кривая полимеризации представляет собой средний результат трех экспериментов, отличающихся максимальной скоростью поверхностной полимеризации и ограничивающей конверсию не более чем на 5 %.

Двухфотонная фотополимеризация ПЭТА в присутствии красителей. Состав ФПК был таким же, как для эксперимента по однофотонной полимеризации. Исследование по двухфотонной фотополимеризации проводилось с помощью фотолитографа Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH) для литографии с прямым лазерным письмом (DLW). ФПК экспонируются фемтосекундным сфокусированным лазерным лучом с длиной волны 780 нм . Лазерное излучение фокусировалось светосильным объективом Zeiss PlanApo ($\text{NA} = 0.5$ и 1.4). Точное управление мощностью лазерного излучения, скоростью движения позиционера и траекторией обеспечивается аппаратно-программным обеспечением Nanoscribe Photonic Professional.

DLP-стереолитография. Предварительно проектировалась компьютерная модель объекта с рассечением на слои толщиной 0.5 мм. ФПК заливали в реактор с жидким прозрачным дном, далее в него опускалась платформа, на которой выращивался объект. На слой композиции проецировалось изображение 1-го слоя модели. После отверждения композиции на засвечиваемых участках и приполимеризации его к платформе она поднималась, в реактор подавался необходимый дополнительный объём композиции. После этого платформа опускалась до касания с композицией и осуществлялось фотоотверждение 2-го слоя полимерной модели экспонированием через маску 2-го слоя компьютерной модели. Далее процесс повторялся до полного формирования заданной модели. После печати образцы погружали в изопропанол на 30 мин для удаления оставшейся ФПК с поверхности образца, затем их дополимеризовывали под светом лампы накаливания. После этого определяли геометрические размеры полученных полимерных 3D-моделей при помощи микроскопа «МСП-1» ЛОМО.

Миграционные характеристики фотоинициаторов. Для исследования миграционных свойств фотоинициаторов (*o*-хинонов **41** и **43**, красителей **МВАС** и **53**) готовили композиции растворением инициаторов в олигомере (ПЭТА) или смеси олигомеров (ОКМ-2 : ГЭМА в массовом соотношении 1:1). Количество термоинициатора ДАК, добавляемого в ФПК, составляет 6 ммоль/л. Композицию помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними толщиной 1 мм и далее грели при 80°C в течение 6 ч (в случае ФПК, содержащих *o*-хиноны **41** и **43**) или экспонировали LED 395 нм на расстоянии $d = 7$ см (для ФПК, содержащих красители **МВАС** и **53**). В последнем случае образцы с термоинициатором ДАК дополимеризовывали под лампой накаливания. Затем из формы извлекали образец, размельчали его на частицы размером менее 300 мкм и экстрагировали 1 г полимера 20 мл растворителя (изопропиловый спирт или ДМСО) при комнатной температуре. В заданный момент времени регистрировали спектр поглощения раствора и по значению максимума оптической плотности (~400 нм) определяли содержание фотоинициатора в экстракте.

Биосовместимость полимерных материалов. При исследовании полимерных материала в качестве тестовой культуры использовали охарактеризованные культуры фибробластов человека 4-5 пассажа, полученные в лаборатории биотехнологий

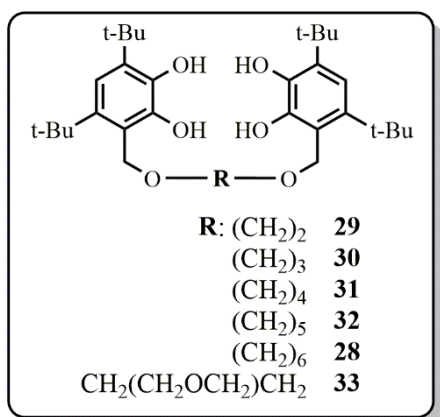
университетской клиники ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России. Уровень (ранг) цитотоксичности определяли с помощью стандартного МТТ-теста [178]. Изменение относительной скорости роста культуры или относительной скорости клеток (CRR) оценивали по следующей формуле:

$$CRR = \frac{\langle OD \rangle_{\text{test}}}{\langle OD \rangle_{\text{control}}} \times 100,$$

где $\langle OD \rangle_{\text{test}}$ – значение оптической плотности тест-культуры, $\langle OD \rangle_{\text{control}}$ – значение оптической плотности контрольного образца. Ранги 0 и 1 указывают на отсутствие цитотоксичности, ранги 2, 3, 4 и 5 представляют различные уровни цитотоксичности. Для непосредственной оценки взаимодействия клеток с образцами, содержащими красители **МВАС** и **53**, и подтверждения их жизнеспособности на поверхность образцов инокулировали суспензию охарактеризованных фибробластов человека 5 пассажа с плотностью $2 \times 10^5/\text{см}^2$ в 2 мл полной питательной среды. Образцы помещали в CO_2 -инкубатор в стандартных условиях. Клетки культивировали на образцах в течение 48 часов и каждые 24 часа контролировали рост культуры с помощью световой и фазово-контрастной микроскопии (инвертированный микроскоп Leica DMI 3000 B, Германия с программным обеспечением LAS.V.4.3.). Через 48 часов культивирования образцы исследовали с помощью флуоресцентной микроскопии (визуализатор Cytation 5 с программным обеспечением Gen 5 Imedge+; BioTek, США). Общее количество клеток в образцах и долю мертвых клеток оценивали с помощью окрашивания *in vivo* адгезированных ядер клеток. Для маркировки живых ядер использовали флуорохром Hoechst 3334 (BD Pharmingen™), обладающий высокой специфичностью к двухцепочечной молекуле ДНК (длина волны возбуждения 377 нм, длина волны эмиссии 447 нм) и окрашивающий ядра клеток синим цветом. Ядра мертвых клеток окрашены зеленым цветом флуохрома NucGreen™ Dead488 Invitrogen™ (длина волны возбуждения 477 нм, длина волны испускания 525 нм). Исследование повторяли три раза. Оценивали количество клеток в десяти случайно выбранных полях зрения на каждом образце (200х увеличение). Общее количество клеток в материалах, содержащих **МВАС** и **53**, составило 1654 и 1859 клеток соответственно. Для установления морфологии клеток на поверхности образцов, содержащих фотоинициатор **53**, использовали окрашивание *in vivo* кальцеином для характеристики цитоплазмы (Calcein

AM, BD Pharmingen™, длина волны возбуждения 469 нм, длина волны эмиссии 525 нм) в сочетании с Hoechst 3334 флуорохром для маркировки ядер (BD Pharmingen™) [179].

Синтез соединений



Общая методика синтеза биспирокатехинов 28 - 33.

Диол (2.5 ммоль) и катехолэфир **25** (1.33 г, 5 ммоль) растворяли в CHCl_3 (20 мл) и кипятили с обратным холодильником (65 - 70 °С) в течение 24 часов с постепенным упариванием смеси до 10 мл. Затем реакционную смесь охлаждали и полностью удаляли растворитель. Неочищенные продукты

перекристаллизовывали из *n*-гексана и выделяли в виде

белых кристаллических порошков.

6,6'-(Этан-1,2-диилбис(окси))бис(метилден)бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин) (29).

Выход 1.06 г (80 %), $T_{\text{пл}} = 173\text{-}175^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_6$ (%): С, 72.42; Н, 9.50. Найдено (%): С, 72.32; Н, 9.35. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м. д.): 1.28 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.32 (с, 18Н, *t*-Bu), 3.68 (с, 4Н, CH_2), 4.70 (с, 4Н, O-CH_2), 6.70 (с, 2Н, $\text{C}_{\text{арил-Н}}$), 7.75 (с, 2Н, ОН), 7.93 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 100 МГц, δ , м. д.): 29.89, 32.75, 34.99, 35.60, 66.55, 69.78, 114.96, 121.96, 134.67, 134.27, 137.68, 138.48, 146.91, 146.94. ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 1035, 1260 (C-O), 3434, 3475 (ОН).

6,6'-((Пропан-1,3-диилбис(окси))бис(метилден)бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин) (30).

Выход 1.18 г (87 %), $T_{\text{пл}} = 143\text{-}145^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (%): С, 72.76; Н, 9.62. Найдено (%): С, 72.88; Н, 9.50. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 1.29 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.32 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.77 (п, 2Н, CH_2 , $J=6.2$ Гц), 3.55 (т, 4Н, 2CH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.62 (с, 4Н, O-CH_2), 6.71 (с, 2Н, $\text{C}_{\text{арил-Н}}$), 7.77 (с, 2Н, ОН), 7.94 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 100 МГц, δ , м. д.): 29.90, 30.24, 32.76, 34.99, 35.64, 66.09, 67.80, 114.98, 122.21, 134.71, 138.56, 142.98 cm^{-1} , 146.13. ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 1082, 1091, 1261 (C-O), 3294, 3373, 3496 (ОН).

6,6'-((Бутан-1,4-диилбис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин)

(31). Выход 1.19 г (86 %), $T_{пл} = 167-169^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (%): С, 73.08; Н, 9.74. Найдено (%): С, 73.57; Н, 9.50. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м.д.): 1.28 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.31 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.55 (с, 4Н, 2CH_2), 3.47 (с, 4Н, 2CH_2), 4.62 (с, 4Н, О- CH_2), 6.70 (с, 2Н, $\text{C}_{арил}\text{-H}$), 7.80 (с, 2Н, ОН), 7.95 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 100 МГц, δ , м.д.): 26.68, 29.90, 32.72, 34.99, 35.62, 66.14, 70.19, 114.95, 122.15, 134.68, 138.49, 142.94, 146.15. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1069, 1261 (С-О), 3000-3300, 3100, 3467 (ОН).

6,6'-((Пентан-1,5-диилбис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин)

(32). Выход 1.17 г (82%), $T_{пл} = 115-117^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_6$ (%): С, 73.39; Н, 9.85. Найдено (%): С, 73.25; Н, 9.78. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м.д.): 1.28 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.28–1.30 (м, 2Н, CH_2), 1.31 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.47–1.53 (м, 4Н, CH_2), 3.47 (т, 4Н, 2CH_2 , $J=6.3$ Гц), 4.62 (с, 4Н, О- CH_2), 6.70 (с, 2Н, $\text{C}_{арил}\text{-H}$), 7.79 (с, 2Н, ОН), 7.95 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 100 МГц, δ , м.д.): 23.03, 29.55, 29.89, 32.72, 34.99, 35.62, 66.14, 70.30, 114.96, 122.18, 134.66, 138.50, 142.91, 146.94 ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1073, 1242, 1263 (С-О), 3018-3380, 3495 (ОН).

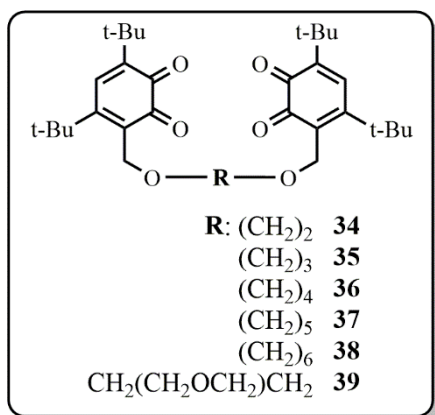
6,6'-((Гексан-1,6-диилбис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин)

(28). Выход 1.18 г (81 %), $T_{пл} = 156-158^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_6$ (%): С, 73.68; Н, 9.96. Найдено (%): С, 73.41; Н, 9.87. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м.д.): 1.29 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.29–1.31 (м, 4Н, 2CH_2), 1.32 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.47–1.51 (м, 4Н, 2CH_2), 3.47 (т, 4Н, 2CH_2 , $J=6.3$ Гц), 4.63 (с, 4Н, О- CH_2), 6.70 (с, 2Н, $\text{C}_{арил}\text{-H}$), 7.81 (с, 2Н, ОН), 7.96 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 100 МГц, δ , м.д.): 26.07, 29.72, 29.90, 32.71, 34.99, 35.62, 66.18, 70.32, 114.96, 122.14, 134.64, 138.46, 142.91, 146.95 ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1087, 1243, 1264 (С-О), 3040-3340, 3480 (ОН).

6,6'-(((Оксибис(этан-2,1-диил))бис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин) (33).

Выход 0.86 г (60 %), $T_{пл} = 115-117^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_7$ (%): С, 71.05; Н, 9.47. Найдено (%): С, 71.11; Н, 9.56. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м.д.): 1.28 (с, 18Н, *t*-Bu), 1.31 (с, 18Н, *t*-Bu), 3.58 (дд, 4Н, 2CH_2 , $J=5.7$ и 3.6 Гц), 3.66 (дд, 4Н, 2CH_2 , $J=5.7$ и 3.6 Гц), 4.70 (с, 4Н, О- CH_2), 6.69 (с, 2Н, $\text{C}_{арил}\text{-H}$), 7.80 (с, 2Н, ОН), 7.92 (с, 2Н, ОН). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 100 МГц, δ , м.д.): 29.86, 32.70, 34.98, 35.56, 66.60, 69.56, 70.01,

114.88, 121.83, 134.53, 138.25, 142.94, 146.06. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1071, 1095, 1248 (CO), 3110-3500, 3550 (OH).



Общая методика синтеза *o*-хинонов 34 - 39. К раствору соответствующего биспирокатехина (1.2 ммоль) в Et_2O (30 мл) при интенсивном перемешивании добавляли раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (12 ммоль) и KOH (4.8 ммоль) в воде (80 мл). Реакционную смесь активно перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. После этого смесь промывали водой (3×80 мл) и экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали и остаток *o*-бензохинона перекристаллизовали из гексана (15 мл).

6,6'-((Этан-1,2-диил-бис(оксиметилен))-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон) (34).

Выход 1.35 г (85 %) в виде желто-зеленых кристаллов. $T_{\text{пл}} = 148\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_6$ (%): C, 72.97; H, 8.80. Найдено (%): C, 72.60; H, 8.90. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.24 (с, 18H, *t*-Bu), 1.37 (с, 18H, *t*-Bu), 3.63 (с, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 4.45 (с, 4H, CH₂-O), 7.07 (с, 2H, $\text{C}_{\text{арил}}\text{-H}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.06, 30.03, 35.37, 38.66, 62.43, 70.03, 132.56, 137.21, 148.49, 159.69, 179.53, 182.36. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1667, 1625, 1574 (C=O и C=C).

6,6'-((Пропан-1,3-диилбис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон) (35).

Выход 1.02 г (80 %) в виде масла темно-красного цвета. Рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (%): C, 73.30; H, 8.95. Найдено (%): C, 73.78; H, 8.50. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.22 (с, 18H, *t*-Bu), 1.37 (с, 18H, *t*-Bu), 1.82 (м, 2H, CH₂, $J=9.7$ Гц) 3.52 (м, 4H, O-CH₂, $J=9.7$ Гц), 4.38 (с, 4H, CH₂-O), 7.07 (с, 2H, $\text{C}_{\text{арил}}\text{-H}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.13, 22.53, 28.97, 30.20, 31.43, 35.99, 38.64, 62.28, 67.44, 132.57, 137.03, 137.23, 148.49, 159.64, 179.34, 182.31.

6,6'-((Бутан-1,4-диил-бис(оксиметилен))-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон) (36).

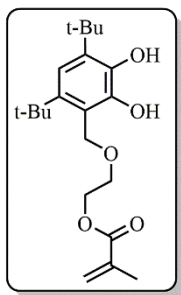
Выход 1.37 г (86 %) в виде кристаллов красно-зеленого цвета. $T_{\text{пл}} = 93\text{-}95\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_6$ (%): C, 73.61; H, 9.08. Найдено (%): C, 73.50; H, 9.24. ^1H ЯМР (400 МГц,

CDCl_3 , δ , м.д.): 1.24 (с, 18H, *t*-Bu), 1.38 (с, 18H, *t*-Bu), 1.62 (м, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O), 3.46 (м, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O), 4.38 (с, 4H, CH₂-O), 7.08 (с, 2H, C₆H₁). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 26.51, 29.08, 30.04, 35.38, 38.64, 62.16, 70.67, 132.66, 137.19, 148.49, 159.53, 179.50, 182.34. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1668, 1632, 1584 (C=O и C=C).

6,6'-((Пентан-1,5-диилбис(окси))бис(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон) (37). Выделили 1.50 г (83 %) в виде масла темно-красного цвета. Рассчитано для $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (%): C, 73.91; H, 9.21. Найдено (%): C, 73.46; H, 9.58. ¹H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.22 (с, 18H, *t*-Bu), 1.37 (с, 18H, *t*-Bu), 1.24 (с, 2H, -CH₂-), 1.56 (т, 4H, -CH₂, J=12.7 Гц), 3.43 (т, 4H, O-CH₂, J=12.7 Гц), 4.37 (с, 4H, CH₂-O), 7.08 (с, 2H, C_{арил}-H). ¹³C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.12, 22.64, 22.85, 29.06, 29.50, 30.02, 31.57, 35.38, 38.66, 62.16, 70.84, 132.68, 137.22, 148.46, 159.55, 179.49, 182.32.

6,6'-((Гексан-1,6-диил-бис(оксиметилен))-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон) (38). Выход 1.37 г (86 %) в виде кристаллов зеленого цвета. $T_{\text{пл}} = 116-118$ °C. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (%): C, 74.47; H, 9.58. Найдено (%): C, 74.47; H, 9.58. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.24 (с, 18H, *t*-Bu), 1.33 (м, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.39 (с, 18H, *t*-Bu), 1.56 (м, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O), 3.44 (т, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O, J= 6.6 Гц), 4.38 (с, 4H, CH₂-O), 7.08 (с, 2H, C_{арил}-H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 26.03, 29.08, 29.65, 30.00, 35.37, 38.66, 62.14, 70.95, 132.70, 137.21, 148.46, 159.54, 179.50, 182.34. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1669, 1630, 1584 (C=O и C=C).

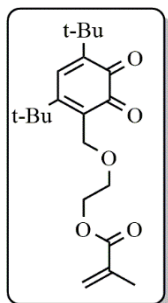
6,6'-((Окси-бис(этан-2,1-диил))-бис(оксиметилен))-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон) (39). Выход 1.40 г (83%) в виде кристаллов темно-зеленого цвета. $T_{\text{пл}} = 88-90$ °C. Рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_7$ (%): C, 71.55; H, 8.83. Найдено (%): C, 71.32; H, 8.49. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.23 (с, 18H, *t*-Bu), 1.38 (с, 18H, *t*-Bu), 3.61 (с, 8H, CH₂), 4.46 (с, 4H, CH₂), 7.07 (с, 2H, C_{арил}-H). ¹³C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.05, 29.98, 35.36, 38.66, 62.46, 69.98, 70.34, 132.47, 137.20, 148.49, 159.77, 179.46, 182.30. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1666, 1629, 1582 (C=O и C=C).



2-((4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзил)этил метакрилат (40).

ГЭМА (0.50 г, 3.9 ммоль) и 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **25** (1.06 г, 3.9 ммоль) растворяли в *n*-гексане (15 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов с постепенным упариванием смеси до 5 мл. Затем реакционную смесь охлаждали и полностью удаляли растворитель. Неочищенный продукт

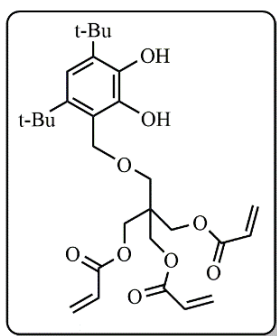
перекристаллизовывали из *n*-гексана и выделяли в виде белого кристаллического порошка. Выход: 1.16 г (80 %). $T_{пл}=135-137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (%): C, 69.20; H, 8.85. Найдено (%): C, 69.15; H, 8.87. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 1.29 (с, 9H, *t*-Bu), 1.32 (с, 9H, *t*-Bu), 1.84 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.74 (т, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=8.8$ Гц), 4.22 (т, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=8.8$ Гц), 4.68 (с, 2H, CH_2O), 5.65 (с, 1H, $\text{CH}_2=$), 6.00 (с, 1H, $\text{CH}_2=$), 6.71 (с, 1H, $\text{C}_{арил}-\text{H}$), 7.79 (с, 1H, OH), 7.95 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 18.41, 29.91, 32.77, 35.02, 35.66, 64.27, 66.00, 68.36, 115.08, 122.08, 126.27, 134.90, 136.24, 138.74, 143.15, 146.14, 173.00. ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 1020, 1096, 1295 (C-O), 1621, 1640, 3393, 3497 (OH).



2-((2,4-ди-*трет*-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)метокси)-этил метакрилат (41).

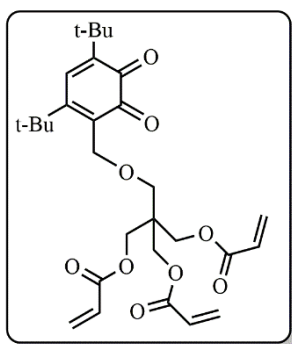
К раствору пирокатехина **40** (1.16 г, 3,2 ммоль) в Et_2O (40 мл) при интенсивном перемешивании добавляли раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5.26 г, 16 ммоль) и KOH (0.36 г, 6,4 ммоль) в воде (80 мл). Реакционную смесь активно перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. После этого смесь промывали водой (3×80 мл) и

экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали и остаток *o*-бензохинона перекристаллизовали из *n*-гексана (20 мл) в виде темно-зеленого порошка. Выход 1.10 г (78 %). $T_{пл}=118-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (%): C, 69.59; H, 8.34. Найдено (%): C, 69.61; H, 8.31. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.24 (с, 9H, *t*-Bu), 1.38 (с, 9H, *t*-Bu), 1.93 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.73 (т, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=8.8$ Гц), 4.29 (т, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=8.8$ Гц), 4.48 (с, 2H, CH_2O), 5.65 (с, 1H, $\text{CH}_2=$), 6.12 (с, 1H, $\text{CH}_2=$), 7.08 (с, 1H, $\text{C}_{арил}-\text{H}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 18.30, 29.09, 30.00, 35.43, 38.71, 62.55, 63.78, 68.72, 125.75, 132.17, 136.13, 137.08, 148.75, 159.96, 167.28, 179.42, 182.26. ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 1098, 1231, 1617, 1657, 1746 (C=O и C=C).



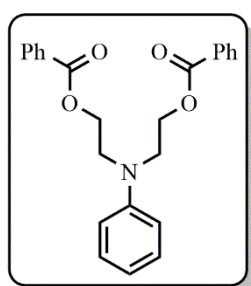
2-(((4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензил)окси)метил)-пропан-1,2,3-триил триакрилат (42). ПЭТА (1.18 г, 3.9 ммоль) и соединение **25** (1.06 г, 3.9 ммоль) растворяли в хлороформе (15 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов с постепенным упариванием смеси до 5 мл. Затем реакционную смесь охлаждали и полностью удаляли растворитель.

Неочищенный продукт **42** без выделения использовали для дальнейшей реакции окисления.



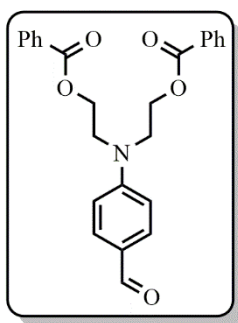
2-(((2,4-ди-трет-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)метокси)метил)пропан-1,2,3-триил триакрилат (43). К раствору **42** (1.16 г, 2.2 ммоль) в Et₂O (40 мл) при интенсивном перемешивании добавляли K₂CO₃ (1.52 г, 11 ммоль), а затем гранулы I₂ (0.55 г, 2.2 ммоль). Реакционную смесь активно перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре.

Выпавший белый осадок минеральных солей отфильтровывали. Эфирный раствор образовавшегося продукта упаривали. Хинон **43** выделяли колоночной хроматографией (элюент толуол : ацетон = 30 : 1) в виде темно-красного масла. Выход: 0.58 г (50 %). Рассчитано для C₂₈H₃₆O₉ (%): C, 65.10; H, 7.02. Найдено (%): C, 65.08; H, 7.10. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.21 (с, 9H, *t*-Bu), 1.37 (с, 9H, *t*-Bu), 3.32 (с, 2H, -OCH₂), 4.15 (с, 6H, -CH₂-), 4.38 (с, 2H, -CH₂O-), 5.84 (м, 6H, CH₂=, J=6.5 Гц), 6.09 (м, 3H, CH=, J=6.5 Гц), 7.06 (с, 1H, C_{арил}-H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 29.06, 29.99, 36.36, 40.89, 42.19, 62.63, 64.12, 66.29, 127.95, 131.27, 137.21, 148.45, 159.53, 165.48, 179.49, 182.34.



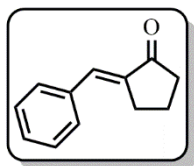
(Фенилазандиил)бис(этан-2,1-диил)дибензоат (44). *N*-фенил-диэтаноламин (9.05 г, 50 ммоль) и NEt₃ (13.8 мл) растворяли в CH₂Cl₂ (50 мл). К смеси добавляли бензоилхлорид (11.8 мл) по каплям в течение 1 часа и реакционную смесь перемешивали при

комнатной температуре в течение 1 дня. Затем промывали водой, а экстракт сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и растворитель выпаривали. Белое твердое вещество. Выход 18.6 г (96%). $T_{\text{пл}}=65-67^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (%): С, 74.02; Н, 5.95. Найдено (%): С, 74.04; Н, 5.93. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.85 (т, 4Н, OCH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.54 (т, 4Н, NCH_2 , $J=6.2$ Гц), 6.77 (т, 1Н, $\text{C}_{\text{анил-Н}}$, $J=7.3$ Гц), 6.91 (д, 2Н, $\text{C}_{\text{анил-Н}}$, $J=8.2$ Гц), 7.28 (т, 2Н, $\text{C}_{\text{анил-Н}}$, $J=7.3$ Гц), 7.43 (т, 4Н, $\text{C}_m\text{-Н}$ (PhCOO), $J=7.8$ Гц), 7.56 (т, 2Н, $\text{C}_p\text{-Н}$ (PhCOO), $J=7.8$ Гц), 8.00 (д, 4Н, $\text{C}_o\text{-Н}$ (PhCOO), $J=7.8$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 49.98, 62.16, 112.57, 117.38, 128.42, 129.66, 129.95, 133.09, 147.30, 166.55.

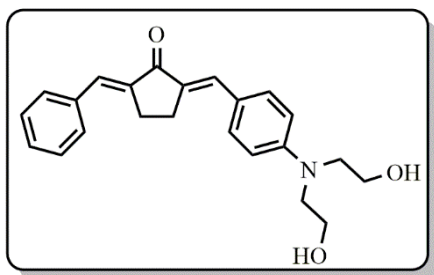


(4-Формилфенил)азандиил)бис(этан-2,1-диил)дibenзоат (45).

Смесь POCl_3 (18.6 мл) и ДМФА (7.7 мл) перемешивали при 0°C в течение 1 часа. К смеси добавляли амин **44** (15.6 г, 40 ммоль) и нагревали до 90°C в течение 2 часов. После этого выливали на лед (300 г) и нейтрализовали раствором KOH . Продукт экстрагировали CHCl_3 . Экстракт сушили над Na_2SO_4 , растворитель выпаривали и продукт перекристаллизовывали из смеси EtOH-CHCl_3 . Альдегид **45** был выделен в виде светло-желтого порошка. Выход: 14.4 г (86%). $T_{\text{пл}}=72-75^\circ\text{C}$. Расчет для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (%): С 71.93; Н, 5.55; Н, 3.36. Найдено (%): С 71.85; Н, 5.65; Н, 3.32. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.91 (т, 4Н, OCH_2 , $J=6.0$ Гц), 4.55 (т, 4Н, NCH_2 , $J=6.0$ Гц), 6.93 (д, 2Н, $\text{C}_{\text{анил-Н}}$, $J=8.7$ Гц), 7.38 (т, 4Н, $\text{C}_m\text{-Н}$ (PhCOO), $J=7.8$ Гц), 7.54 (т, 2Н, $\text{C}_p\text{-Н}$ (PhCOO), $J=7.8$ Гц), 7.74 (д, 2Н, $\text{C}_{\text{анил-Н}}$, $J=8.7$ Гц), 7.97 (д, 4Н, $\text{C}_o\text{-Н}$, PhCOO , $J=7.8$ Гц), 9.74 (с, 1Н, CHO). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 49.55, 61.48, 111.52, 126.25, 128.35, 129.44, 129.48, 132.07, 133.16, 152.11, 166.28. ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 1050, 1233, 1331 (сл. эфиры), 1480 (CH_2 -), 1500, 1572, 1715, 2880, 3050.

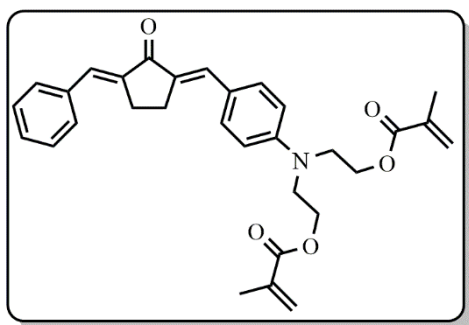


(E)-2-бензилиденциклопентан-1-он (46). Синтезирован по методике [180].



2-((E)-бензилиден)-5-((E)-4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бензилиден)циклопентан-1-он (47). К раствору 1.62 г (28 ммоль) КОН в 20 мл смеси MeOH-H₂O добавляли 2.39 г (5.8 ммоль) альдегида **45** и 1 г (5.8 ммоль) соединения **46**. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, метанол упаривали, красно-

коричневый осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили в вакуумном шкафу. Выход: 1.52 г (72 %). $T_{пл}=143-145^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для C₂₃H₂₅NO₃ (%): С, 76.01; Н, 6.93. Найдено (%): С, 75.94; Н, 6.87. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 3.04 (м, 4Н, CH₂ (циклопентанон)), 3.48 (т, 4Н, CH₂, J=5.3 Гц), 3.55 (т, 4Н, CH₂, J=5.3 Гц), 4.72-4.84 (широкий с, 2Н, OH), 6.80 (д, 2Н, C_{анил}, J=9.0 Гц), 7.21 (м, 3Н, C_{арил}), 7.35 (с, 2Н, CH), 7.46 (д, 2Н, C_{анил}, J=9.0 Гц), 7.51 (м, 2Н, C_{арил}). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 26.54, 53.59, 58.60, 112.08, 129.17, 129.32, 129.54, 130.88, 131.27, 133.35, 134.60, 136.17, 139.26, 149.84, 194.95. ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1370, 1517, 1582, 1680, 2920, 3400.

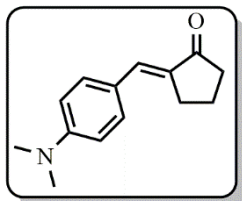


((4-((E)-3-((E)-бензилиден)-2-оксоциклопентилиден)метил)фенил)азандиил)бис(этан-2,1-диил)бис(2-метакрилат) (48).

К суспензии соединения **47** (1 г, 2.7 ммоль) в дихлорметане (20 мл) добавляли NEt₃ (0.72 мл, 5.4 ммоль) и метакрилоилхлорид (0.52 мл, 5.4 ммоль). Смесь перемешивали в течение 24

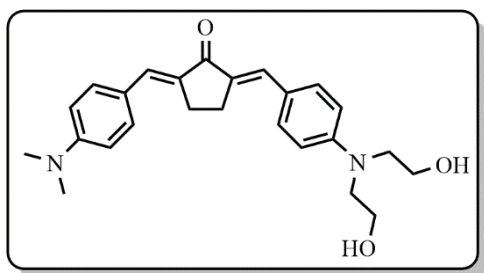
часов при комнатной температуре, промывали водой. Экстракт сушили Na₂SO₄ и фильтровали. К раствору в дихлорметане добавляли гексан (30 мл) и продукт кристаллизовали, фильтровали и сушили при температуре окружающей среды. Диметакрилат **48** был выделен в виде красных кристаллов. Выход: 0.66 г (60 %). $T_{пл}=94-96^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для C₃₁H₃₃NO₅ (%): С, 74.53; Н, 6.66. Найдено (%): С, 74.46; Н, 6.58. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.91 (с, 6Н, CH₃(мет)), 3.04 (м, 4Н, CH₂ (циклопентанон)), 3.71 (т, 4Н, NCH₂, J=7.2 Гц), 4.32 (т, 4Н, OCH₂, J=7.2 Гц), 5.54 (с, 2Н, C_{метН}), 6.06 (с, 2Н, C_{метН}), 6.81 (д, 2Н, C_{анил}, J=9.0 Гц), 7.24 (м, 1Н, C_{арил}), 7.34 (м, 2Н, C_{арил}), 7.37 (с, 2Н, CH), 7.51 (м, 2Н, C_{анил}), 7.56 (м, 2Н, C_{арил}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 18.25, 26.50, 50.12, 64.42, 111.86, 125.35, 127.48, 128.42, 128.64, 129.37, 129.61,

133.82, 134.09, 136.24, 136.33, 137.22, 150.63, 167.62, 167.65. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1377, 1520, 1572, 1680, 1717, 2920, 3400.



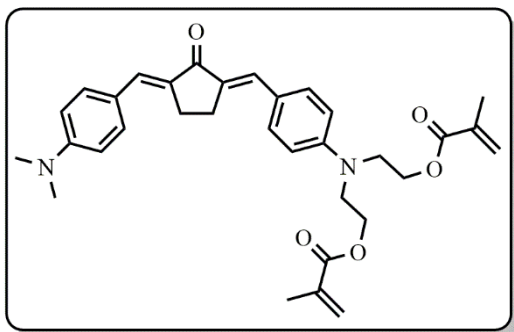
(E)-2-(4-(диметиламино)бензилиден)циклопнтан-1-он (49).

Синтезирован по методике [181].



2-((E)-4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бензилиден)-5-((E)-4-(диметиламино)бензилиден)циклопентан-1-он (50). К раствору 2 г (36 ммоль) КОН в 20 мл смеси MeOH-H₂O добавляли 1.94 г (4.6 ммоль) альдегида **45** и 1 г (4.6 ммоль) соединения **49**.

Реакционную смесь перемешивали 2 ч, метанол упаривали, красно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили в вакуумном шкафу. Выход: 1.24 г (50 %). $T_{\text{пл}}=155-157^\circ\text{C}$. Рассчитано для C₂₅H₃₀N₂O₃ (%): С 73.86; Н 7.44. Найдено (%): С 73.80; Н 7.39. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 2.85 (м, 4Н, CH₂ (циклопентанон)), 2.98 (с, 6Н, NCH₃), 3.48 (т, 2Н, NCH₂, $J=9.8$ Гц), 3.54 (т, 4Н, OCH₂, $J=9.8$ Гц), 4.78 (т, 2Н, OH, $J=9.8$ Гц), 6.73 (д, 2Н, C_{анил}OH, $J=8.0$ Гц), 6.78 (д, 2Н, C_{анил}, $J=8.0$ Гц), 7.27 (с, 2Н, CH), 7.49 (м, 2Н, C_{анил}), 7.50 (м, 2Н, C_{анил}OH). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 26.53, 37.66, 53.59, 58.60, 112.02, 112.35, 127.28, 129.44, 129.56, 133.67, 136.37, 150.11, 151.45, 190.87. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1376, 1450, 1523, 1586, 1688, 2923, 3400.

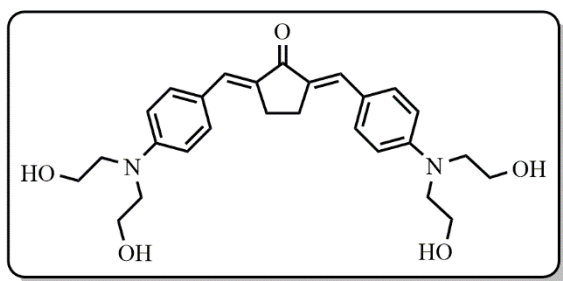


((4-((E)-3-((E)-4-(диметиламино)бензилиден)-2-оксоциклопентилен)метил)фенил)азандиил)-бис(этан-2,1-диил) бис(2-метакрилат) (51)

К суспензии соединения **50** (1 г, 2.5 ммоль) в дихлорметане (20 мл) добавляли NEt₃ (0.75 мл, 5 ммоль) и метакрилоилхлорид (0.48 мл, 5 ммоль).

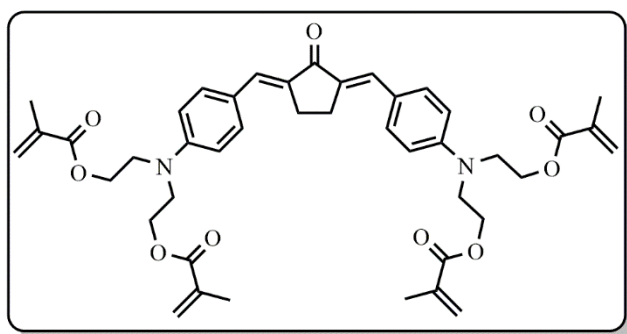
Смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре, промывали водой. Экстракт сушили Na₂SO₄ и фильтровали. К раствору в дихлорметане добавляли гексан (30 мл) и продукт кристаллизовали,

фильтровали и сушили при температуре окружающей среды. Диметакрилат **51** был выделен в виде красно-оранжевых кристаллов. Выход: 0.97 г (73 %). $T_{пл}=170-172^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$ (%): С, 73.04; Н, 7.06. Найдено (%): С, 73.00; Н, 7.02. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.93 (с, 6Н, $\text{CH}_3(\text{мет})$), 3.04 (м, 4Н, CH_2 (циклопентанон)), 3.08 (с, 6Н, NCH_3), 3.74 (т, 4Н, NCH_2 , $J=11.6$ Гц), 4.35 (т, 4Н, OCH_2 , $J=11.6$ Гц), 5.58 (с, 2Н, $\text{C}_{\text{метН}}$), 6.09 с, 2Н, $\text{C}_{\text{метН}}$), 6.65 (д, 2Н, $\text{C}_{\text{анилОН}}$, $J=8.0$ Гц), 6.75 (д, 2Н, $\text{C}_{\text{анил}}$, $J=8.0$ Гц), 7.51 (с, 2Н, CH), 7.54 (м, 2Н, $\text{C}_{\text{анил}}$), 7.56 (м, 2Н, $\text{C}_{\text{анилОН}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 18.33, 26.63, 49.44, 61.55, 111.06, 111.98, 125.40, 126.16, 129.16, 129.30, 132.56, 136.18, 136.31, 150.63, 151.71, 167.62, 191.80. ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 1374, 1464, 1521, 1588, 1670, 1714, 2920, 3400.



(2E, 5E) - 2, 5-бис(4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бензилиден)циклопентанон (51). К раствору 11.2 г (0.2 моль) КОН в 50 мл смеси 1MeOH- H_2O добавляли 8.34 г (20 ммоль) соединения **45** и 0.84 г (10 ммоль)

циклопентанона. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, метанол упаривали, красно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили в вакуумном шкафу. Выход: 2.10 г (45 %). Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$ (%): С, 69.50; Н, 7.35; Н, 6.00. Найдено (%): С, 69.35; Н, 7.40; Н, 5.86. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.96 (с, 4Н, CH_2 (циклопентанон)), 3.47 (т, 8Н, CH_2 , $J=5.9$ Гц), 3.55 (т, 8Н, CH_2 , $J=5.9$ Гц), 4.5-5.2 (широкий с, 4Н, OH), 6.77 (д, 4Н, $\text{C}_{\text{арил}}$, $J=9.0$ Гц), 7.46 (д, 4Н, $\text{C}_{\text{арил}}$, $J=9.0$ Гц), 8.29 (с, 2Н, CH). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 194.70, 149.38, 133.11, 132.99, 132.93, 123.10, 111.99, 58.58, 53.55, 26.51.



(((1E,1'E)-(2-оксоциклопентан-1,3-ди-илиден)бис(метанилиден))бис(4,1-фенилен))бис(азантриил))тетракис-(этан-2,1-диил) тетракис(2-метакрилат) (53). К суспензии соединения **52** (0.932 г, 2 ммоль) в дихлорметане (20 мл) добавляли NEt_3 (1.25 мл, 9 ммоль) и метакрилоилхлорид

(0.92 мл, 9 ммоль). Смесь перемешивали в течение 24 часов, промывали водой. Экстракт сушили Na_2SO_4 и фильтровали. К раствору в дихлорметане добавляли гексан (30 мл) и продукт кристаллизовали, фильтровали и сушили при температуре окружающей среды. Тетраметаакрилат **53** был выделен в виде оранжево-красных кристаллов. Выход: 1.26 г (85%). $T_{\text{пл}}=102-104^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_9$ (%): С, 69.90; Н, 6.82; Н, 3.79. Найдено (%): С, 69.95; Н, 6.89; Н, 3.71. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.93 (с, 12Н, $\text{CH}_3(\text{мет})$), 3.06 (с, 4Н, $\text{CH}_2(\text{циклопентанон})$), 3.75 (т, 8Н, NCH_2 , $J=6.2$ Гц), 4.35 (т, 8Н, OCH_2 , $J=6.2$ Гц), 5.59 (с, 4Н, $\text{C}_{\text{метН}}$), 6.09 (с, 4Н, $\text{C}_{\text{метН}}$), 6.85 (д, 4Н, $\text{C}_{\text{арил}}$, $J=8.9$ Гц), 7.52 (с, 2Н, $\text{OCC}=\text{CH}$), 7.53 (д, 4Н, $\text{C}_{\text{арил}}$, $J=8.9$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 196.11, 167.30, 148.00, 135.89, 134.00, 133.26, 132.82, 126.20, 125.12, 111.97, 61.54, 49.43, 26.62, 18.34. ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 1375, 1457, 1522, 1590, 1678, 1715, 2927, 3400.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика и синтезировано восемь новых хинонов: два хинон(мет)акрилата и шесть бис-*o*-бензохинонов с линейными мостиками, содержащими от 6 до 10 атомов углерода и кислорода.
2. Показано, что полученные полифункциональные *o*-бензохиноны в присутствии третичных аминов под действием видимого излучения фотовосстанавливаются и инициируют полимеризацию диметакрилового мономера ОКМ-2. Установлено, что кинетические параметры данных реакций менее чувствительны к кислороду по сравнению с кинетическими параметрами этих реакций с использованием известных *o*-бензохинонов.
3. Установлено, что новые хиноны стабильны в составе фотополимеризующихся композиций. Характеристики композиций на их основе также стабильны в условиях стереолитографического синтеза 3D-объектов из толстых слоёв, обладают в 1.5 – 2 раза большей светочувствительностью, полученные 3D-объекты точнее воспроизводят заданную геометрию по сравнению с составами на основе известных *o*-бензохиноновых фотоинициирующих систем.
4. Впервые синтезированы три полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанона: два ди- и один тетра-метакрилат- α,α -бис(арилиден)циклопентанона, определены их фотофизические характеристики. Установлено, что все они инициируют одно- и двухфотонную фотополимеризацию. Найдена прямая корреляция между эффективностью инициирования красителями того и другого процесса. Из фотополимеризующейся композиции на основе тетраметакрилатсодержащего красителя методом DLW-нанолиитографии изготовлены 3D-структуры с рекордной для композиций и процессов без фотоуправляемого ингибирования минимальной шириной линии 70 нм.
5. Установлено, что фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии тетраметакрилата α,α -бис(арилиден)циклопентанона и динитрила азоизомасляной кислоты приводит к образованию биосовместимого полимера.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

FTIR – Frustrated Total Internal Reflection

FW - Fabrication Window

DLP - Digital Light Processing

DLW - Direct Laser Writing

SLA - Laser Stereoithographic Apparatus

ГЭМА – 1-гидроксиэтилметакрилат

ДМА - *N,N*-диметиланилин

ДМЦГА - *N,N*-диметилциклогексиламин

ДМЭА - *N,N*-диметилэтанолламин

ДАК – динитрил азоизомасляной кислоты

ДМСО – диметилсульфоксид

МК – кетон Михлера

МВАС - 2,5-бис((Е)-4-(диметиламино)бензилиден)циклопентанон

ТЭА - триэтанолламин

ММА – метилметакрилат

ОКМ-2 – диметакрилат α,α -бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоль)

ПЭТА – пентаэритритол триакрилат

ЦТ - цитотоксичность

ЦВА - цикловольтамперометрия

ФПК – фотополимеризующаяся композиция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспрозванных, В.Г. Нелинейная оптика/В. Г. Беспрозванных, В.П. Первадчук. - Пермь: изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 200 С.
2. Chesnokov, S.A. The mechanism of photoinduced hydrogen transfer during photoreduction of carbonyl compounds / S.A. Chesnokov, M.P. Shurygina, G.A. Abakumov // High Energ. Chem. – 2011. - V. 45. – P. 287-299.
3. Li, Zh. A Straightforward synthesis and structure–activity relationship of highly efficient initiators for two-photon polymerization / Zh. Li, N. Pucher, K. Cicha, J. Torgersen, S. C.Ligon, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, S. Naumov, T. Scherzer, J.Stampfl, R. Liska// Macromolecules. -2013. – V.46, № 2. – P. 352–361.
4. Montalti, M. Handbook of Photochemistry / M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. Teresa Gandolfi. - New York: 3rd Edition, The CRC Press., 2006.
5. Calvert, J. G. Photochemistry / J. G. Calvert, J. N. Pitts. - New York-London-Sydney: John Wiley & Sons, Inc., 1965.
6. Peters, K. S. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/N,N-diethylaniline / K. S. Peters, A. Cashin, P. Timbers // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122, № 1. - P. 107-113.
7. Valeur, B. Molecular fluorescence. Principles and application/ B. Valeur. -Wiley-VCH, 2001. – 381 P.
8. Делоне, Н.Б. Нелинейная оптика / Н. Б. Делоне. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003, - 64 С.
9. Клышко, Д. Н. Фотоны и нелинейная оптика / Д. Н. Клышко. – М.: Наука, 1980. – 265 С.
10. Барлтроп, Дж. Возбужденные состояния в органической химии / Дж. Барлтроп, Дж. Койл. — М.: Мир, 1978. – 445 С.
11. Ширшин, Е.А. Многофотонная микроскопия с эндогенным контрастом: природа флуорофоров и возможности в исследовании биохимических процессов/ Е.А. Ширшин, Б. П. Якимов, М. Е. Дарвин, Н. П. Омеляненко, С. А. Родионов, Ю. И. Гурфинкель, Ю. Ладеманн, В. В. Фадеев, А. В. Приезжев //Успехи биологической химии. –2019. - Т. 59. -С. 139–180.

12. Tamay, D. G. 3D and 4D printing of polymers for tissue engineering applications / D. G. Tamay, T. D. Usal, A. S. Alagoz, D. Yucel, N. Hasirci, V. Hasirci // *Front. Bioeng. Biotechnol.* - 2019. - №7. – C. 1 - 22.
13. Rossi, S. Additive manufacturing technologies: 3D printing in organic synthesis / S. Rossi, A. Puglisi, M. Benaglia // *Chem. Cat. Chem.* – 2018. – V. 10. – P. 1512–1525.
14. Wu, G. H. Review: polymeric-based 3D printing for tissue engineering / G. H. Wu, S. H. Hsu // *J. Med. Biol. Eng.* – 2015. – V. 35. – P. 285–292.
15. Zhu, W. Direct 3D bioprinting of prevascularized tissue constructs with complex microarchitecture / W. Zhu, X. Qu, J. Zhu, X. Ma, S. Patel, J. Liu, P. Wang, C. S. E. Lai, M. Gou, Y. Xu, K. Zhang, S. Chen // *Biomaterials.* – 2017. – V. 124. – P. 106– 115.
16. Neiman, J. A. S. Photopatterning of hydrogel scaffolds coupled to filter materials using stereolithography for perfused 3D culture of hepatocytes / J. A. S. Neiman, R. Raman, V. Chan, M. G. Rhoads, M. S. B. Raredon, J. J. Velazquez, R. L. Dyer, R. Bashir, P. T. Hammond, L. G. Griffith // *Biotechnol. Bioeng.* – 2015. V. 112, № 4. - P. 777–787.
17. Form 2 – The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] / Formlabs. – 2017. – Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2/>[Accessed 5 June 2017].
18. Form 2L – The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] / Formlabs. – 2017. – Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2l/>[Accessed 5 June 2017].
19. Sun, H.-. B. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication / H.-. B. Sun, S. Kawata // *Adv. Polym. Sci.* – 2006. - V. 170. - P. 169-273.
20. Xu, Y. Radical photopolymerization using 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole derivatives prepared via one-pot synthesis / Y. Xu, Y. Chen, X. Liu, S. Xue // *ACS Omega.* - 2021. – V. 6, № 32. – P. 20902-20911.
21. Müller, P. STED-inspired laser lithography based on photoswitchable spirothiopyran moieties / P. Müller, R. Müller, L. Hammer, C. Barner-Kowollik, M. Wegener, E. Blasco // *ACS Chem. Mater.* - 2019. –V. 31, № 6. – P. 1966-1972.
22. Kawata, S. Finer features for functional microdevices / S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada // *Nature.* - 2001. – V. 412. – P. 697–698.

23. Maruo, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization / S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata // *Opt. lett.* – 1997. – V. 22, № 2. – P. 132-134.
24. Maruo, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication / S. Maruo, S. Kawata // *J. microelectromech. syst.* – 1998. – V. 7, №. 4. – P. 411-415.
25. Wang, S. Sub-10-nm suspended nano-web formation by direct laser writing / S. Wang, Y. Yu, H. Liu, K. T. P. Lim, B. M. Srinivasan, Y. W. Zhang, J. K. W. Yang // *Nano Futures.* – 2018. - V. 2, № 025006.
26. Pikulin, A. Spatial resolution in polymerization of sample features at nanoscale / A. Pikulin, N. Bityurin // *Phys. Rev. B.* – 2007. - V. 75, № 195430.
27. Tanaka, T. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system / T. Tanaka, H.-. B. Sun, S. Kawata // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. - V. 80, № 2. - P. 312-314.
28. Fischer, J. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit / J. Fischer, M. Wegener // *Laser Photonics Rev.* - 2012. –V. 7, № 1. – P. 22–44.
29. Fischer, J. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy / J. Fischer, M. Wegener // *Opt. Mater. Exp.* - 2011. – V. 1, № 4. - P. 614-624.
30. Kolymagin, D. A. Periodic structures fabricated by STED-DLW stereolithography: morphology and optical properties / D. A. Kolymagin, R. D. Zvagelsky, D. A. Chubich, A. G. Vitukhnovsky // *KnE Energy, Physics.* – 2018. – V. 3, № 3. – P. 14–22.
31. Fischer, J. Exploring the mechanisms in STED-enhanced direct laser writing / J. Fischer, J. B. Mueller, A. S. Quick, J. Kaschke, C. Barner-Kowollik, M. Wegener // *Adv. Opt. Mater.* – 2015. - V. 3, № 2. - P. 221 - 232.
32. Scott, T. F. Two-color single-photon initiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography / T. F. Scott, B. A. Kowalski, A. C. Sullivan, C. N. Bowman, R. R. McLeod // *Science.* – 2009. –V. 324. – P. 913–917.
33. Gan, Z. Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size / Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans, M. Gu // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4, № 2061.
34. Hageman, H. J. Photoinitiators and photoinitiation, 6. The photodecomposition of α -methoxydeoxybenzoin in a model substrate for acrylates / H. J. Hageman, P. Oosterhoff, T.

- Overeem, R. J. Polman, S. van der Werf // *Makromol. Chem.* – 1985. – V. 186. – P. 2483–2490.
35. Esen, D. S. Benzoin type photoinitiator for free radical polymerization / D. S. Esen, N. Arsu, J. P. Da Silva, S. Jockusch, N. J. Turro // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – V. 51. - P. 1865–1871.
36. Pappas, S. P. Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate with benzoin methyl ether. III. Independent photogeneration of the ether radical / S. P. Pappas, R. A. Asmus // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1982. – V. 20. - P. 2643–2653.
37. Hageman, H. J. Photoinitiators and photoinitiation, 1. Vinyl polymerization photoinitiated by benzoin methyl ether / H. J. Hageman, F. P. van der Maeden, P. C. Janssen // *Makromol. Chem.* – 1979. – V. 180. - P. 2531– 2537.
38. Fouassier, J. P. Photoinitiators for free radical polymerization reactions. In photochemistry and photophysics of polymer materials / J. P. Fouassier, X. Allonas, J. Lalevee, C. Dietlin. - Allen, N. S., Ed.; John Wiley & Sons, 2010. – 712 P.
39. Allonas, X. Photoinitiator Triplet states and photoinitiating radical-monomer interactions: investigation through time-resolved photothermal techniques (Chapter in a book). Photoinitiated polymerization / X. Allonas, J. Lalevée, J.-P. Fouassier. - ACS Symposium Series: Washington, DC, 2003. – P. 140–151.
40. Coyle, J. Selected aspects of photochemistry. I Photochemistry of carbonyl compounds / J. Coyle, H. Carless // *Chem. Soc. Rev.* - 1972. – V. 1, № 4. – P. 465-480.
41. Heine, H.-G. Aromatic Keto Compounds as Initiators in Photopolymerizations / H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz, H. Rudolph // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* - 1972. – V. 11, № 11. – P. 974–978.
42. Hutchison, J. Rôle of semi-pinacol radicals in the benzophenone-photoinitiated polymerization of methyl methacrylate / J. Hutchison, M.C. Lambert, A. Ledwith // *Polymer.* - 1973. – V. 14. – P. 250–254.
43. Kayaman, N. Photosensitized free radical polymerization using pyridinium salts / N. Kayaman, A. Önen, Y. Yağci, W. Schnabel // *Polym. Bull.* - 1994. – V. 32. – P. 589–596.
44. Fouassier, J. P. Photoinitiation processes of radical polymerization in the presence of a three-component system based on ketone-amine-bromo compound / J. P. Fouassier, A. Erddalane, F. Morletsavary, I. Sumiyoshi, M. Harada, M. Kawabata // *Macromol.* - 1994. V. 27. – P. 3349-3356.

45. Decker, C. New developments in UV radiation curing of protective coatings / C. Decker // *Sur. Coat. Int. B: Coatings Trans.* - 2005. V. 88, № 1. – P. 9-17.
46. Shurygina, M. P. A blue to red light sensitive photoinitiating systems based on 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone derivatives for free radical polymerization / M. P. Shurygina, M. Yu. Zakharina, A. N. Konev, A. S. Shavyrin, E. A. Chelnokov, N. Yu. Shushunova, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov // *Eur. Polym. J.* – 2020. – V. 127, № 109573.
47. Castro, G. UV spectral properties of benzophenone. Influence of solvents and substituents / G. Castro, S. Blanco, O. Giordano // *Molecules.* - 2000. – V. 5, № 12. P. 424–425.
48. Balta, D. K. Thioxanthone-ethyl anthracene / D. K. Balta, N. Arsu // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2013. V. 257. - P. 54-59.
49. Kamoun, E. A. Carboxylated camphorquinone as visible-light photoinitiator for biomedical application: Synthesis, characterization, and application / E. A. Kamoun, A. Winkel, M. Eisenburger, H. Menzel. *Arab. J. Chem.* - 2016. –V. 9, № 5. - P. 745-754.
50. Albuquerque, P. P. Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthrenequinone photoinitiators / P. P. Albuquerque, M. L. Bertolo, L. Cavalcante, C. Pfeifer, L. F. Schneider // *J. Esthet. Restor. Dent.* - 2015. - V. 27. – P. 49 - 57.
51. Абакумов, Г.А. Кинетический изотопный эффект реакции фотовосстановления *o*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина / Г.А. Абакумов, М.П. Шурыгина, С.А. Чесноков, Н.О. Дружков, М.А. Лопатин, Ю.В. Чечет, В.К. Черкасов // *Химия высоких энергий.* – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 348 – 352.
52. Ding, G. Conjugated dyes carrying N, N-dialkylamino and ketone groups: one-component visible light Norrish type II photoinitiators / G. Ding, C. Jing, X. Qin, Y. Gong, X. Zhang, S. Zhang, Z. Luo, H. Li, F. Gao // *Dyes Pigm.* – 2017. V. 137. – P. 456-467.
53. Aydin, M. Mechanistic Study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator / M. Aydin, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro // *Macromol.* - 2005. – V. 38, № 10. – P. 4133–4138.
54. Barnabas, M. V. Solvent effects on the photochemistry of a ketocyanine dye and its functional analog. Michler's ketone / M. V. Barnabas, A. D. Liu, A. D. Trifunac, V. V. Krongauz, C. T. Chang // *J. Phys. Chem.* - 1992. – V. 96, № 1. – P. 212–217.

55. Arimitsu, S. Laser photolysis studies on quenching processes of triplet benzophenone by amines in fluid solution / S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Matada, H. Tsubomura // *J. Phys. Chem.* - 1975. - V. 79. - P. 1255 - 1259.
56. Zhong, C. Electron-transfer absorption of sterically bulky donor–acceptor pairs: electron donor–acceptor complexes or random pairs? C. Zhong, J. Zhou, C. L. Braun // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2003. V. 161, № 1. – P. 1–9.
57. Yamaji, M. Verification of the electron/proton coupled mechanism for phenolic H-atom transfer using a triplet π, π^* carbonyl / M. Yamaji, J. Oshima, M. Hidaka // *Chem. Phys. Lett.* - 2009. V. 475, № 4. P. 235-239.
58. Chesnokov, S. A. The mechanism of photoinduced hydrogen transfer during photoreduction of carbonyl compounds / S. A. Chesnokov, M. P. Shurygina, G. A. Abakumov // *High Energy Chem.* - 2011. – V. 45, № 4. - P. 287-299.
59. Чесноков С. А. Влияние природы о-бензохинона на инициирование радикальной фотополимеризации системой о-бензохинон - третичный амин / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева, Ю. В. Чечет, В. И. Неводчиков // *Изв. РАН. сер. Хим.* - 2001. – Т. 50, № 12. - С. 2258 - 2263.
60. Patai, S. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai. - London-New York-Sydney-Toronto: John Wiley and Sons., 1974. – 1284 P.
61. Jakubiak, J. Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization / J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Linden, J. F. Rabek // *Polymer.* - 2003. - V. 44, № 18. - P. 5219 -5226.
62. Encinas, M. V. Polymerization photoinitiated by carbonyl compounds. X. Methyl methacrylate polymerization photoinitiated by fluorenone in the presence of triethylamine / M.V. Encinas, E.A. Lissi, A.M. Rufs, C.M. Previtali // *J. Pol. Sci. A: Polym. Chem.* - 1994. - V. 32. - P. 1649 - 1655.
63. Marcus, R. A. Electron transfers in chemistry and biology / R. A. Marcus, N. Sutin // *BBA Rev. Bioenerg.* - 1985. –V. 811, № 3. – P. 265–322.
64. Pczkowski, J. Photoinduced electron transfer initiating systems for free-radical polymerization (Chapter in a book) *Electron transfer in chemistry* / J. Pczkowski, D. C. Neckers (n.d.). - V. Balzani. Weinheim, WILEY-VCH, 2001. – P. 516–585.
65. Ratera, I. Solvent tuning from normal to inverted Marcus region of intramolecular electron transfer in ferrocene-based organic radicals / I. Ratera, C. Sporer, D. Ruiz-Molina, N.

- Ventosa, J. Baggerman, A. M. Brouwer, C. Rovira, J. Veciana // J. Am. Chem. Soc. - 2007. – V. 129, № 19. – P. 6117–6129.
66. Rathore, R. Charge-transfer probes for molecular recognition via steric hindrance in donor-acceptor pairs / R. Rathore, S. V. Lindeman, J. K. Kochi // J. Am. Chem. Soc. - 1997. – V. 119, № 40. – P. 9393–9404.
67. Чесноков, С.А. Фотовосстановление *o*-бензохинонов в присутствии паразамещенных N,N-диметиланилинов / С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Ю.В.Чечет, В.И. Неводчиков, Г.А. Абакумов, О.Н. Мамышева // Изв. РАН Сер.хим. – 2000. – V. 49, №9. - С. 1515-1520.
68. Leonhardt, H. Elektronenübertragungsreaktionen des angeregten perylens / H. Leonhardt, A. Weller // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – P. 791 –795.
69. Knibbe, H. Thermodynamik der Bildung von EDA-Komplexen in angeregten Zustand / H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller // Ber. Bunsenges, Phys. Chem. - 1969. – V. 73, № 8/9. – P. 839–845.
70. Neikov, G. D. Electronic structure of $n\pi^*$ -excited singlet and triplet states. II. Effect of molecular geometry on the electron structure of $n\pi^*$ -excited singlet and triplet states of carbonyl compounds / G.D. Neikov and N.N. Tyutyulkov // Izv. Khim.- 1979. – V. 12, № 1. – P. 20 – 26.
71. Левин, П. П. Зависимость константы скорости интеркомбинационного переноса электрона в триплетных эксиплексах от энергии / П.П. Левин, П.Ф. Плужников, В.А. Кузьмин // Химическая физика. – 1989. – Т. 8, № 6. – С. 752 – 761.
72. Peters, K.S. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/N,N-diethylaniline / K.S. Peters, A. Cashin // J. Phys. Chem. A. - 2000. – V.104, № 21. - P. 4833-4838.
73. Shurygina, M. P. Effect of solvent nature on the photoreduction kinetics of substituted benzoquinones / M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // High Energy Chem. - 2016. – V. 50, № 3. – P. 196–200.
74. Peters, K.S. Picosecond dynamics of nonadiabatic proton transfer: a kinetic study of proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/ N, N – dimethylaniline / K. S. Peters, A. Cashin, P. Timbers // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – V. 122, № 1. – P. 107-113.

75. Miyasaka, H. Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on photoreduction process of excited benzophenone with N,N-dimethylaniline in acetonitrile solution / H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, N. Mataga // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 3385 – 3397.
76. Fukuzumi, S. Photochemical reactions of coenzyme PQQ (pyrroloquinolinequinone) and analogues with benzyl alcohol derivatives via photoinduced electron transfer / S. Fukuzumi, S. Itoh, T. Komori, T. Suenobu, A. Ishida, M. Fujitsuka, O. Ito // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8435 – 8443.
77. Peters, K. S. A Theory-experiment conundrum for proton transfer / K. S. Peters // *Acc. Chem. Res.* - 2009. - V.42, № 1. - P. 89 - 96.
78. Беккер, Г. О. Введение в фотохимию органических соединений / Г. О Беккер. - Ленинград: Химия, 1976. - 379 С.
79. Cohen, S. G. Photoreduction of p-dimethylaminobenzophenone. Effect of acid / S. G. Cohen, M. N. Siddiqui // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. V. 89, № 21. – P. 5409–5413.
80. Cohen, S. G. Kinetics of photoreduction of benzophenones by amines. Deamination and dealkylation of amines / S. G. Cohen, N. M. Stein // *J. Am. Chem. Soc.* - 1971. – V. 93, № 24. – P. 6542–6551.
81. Чесноков, С.А. Фотовосстановление о-бензохинонов в присутствии п-бром-М,М-диметиланилина / С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, Ю.А. Курский, М.П. Шурыгина, О.Н. Мамышева, А.С. Шавырин // *Изв. РАН, сер. хим.* - 2003. - Т. 3. - С. 688 - 693.
82. Шурыгина, М.П. Продукты фотовосстановления о-бензохинонов в присутствии N, N-диметиланилинов / М.П. Шурыгина, Ю.А. Курский, С.А. Чесноков, Н.О. Дружков, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов // *Изв. РАН, сер. Хим.* - 2006. - № 9. - С. 1528 - 1535.
83. Крюков, А.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты / А.И. Крюков, В.П. Шерстюк, И.И. Дилунгю. – Киев: Наукова думка, 1982. – 240 С.
84. Shushunova, N.Y. Inhibition of polymerization of methyl methacrylate by an ortho-benzoquinone-amine system / N. Y. Shushunova, S. A. Chesnokov // *Polym. Sci. B.* - 2009. – V. 51, № 11. - P. 427-437.
85. Chesnokov, S. A. Influence of o-benzoquinone nature on initiation of radical polymerization by the o-benzoquinone—tert-amine system / S. A. Chesnokov, V. K.

- Cherkasov, G. A. Abakumov, O. N. Mamysheva, Yu. V. Chechet, V. I. Nevodchikov // Russ. Chem. Bull. - 2001. – V. 50, № 12. – P. 2366–2371.
86. Arsenyev, M. V. New sterically-hindered catechols/o-benzoquinones. Reduction of 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Mendeleev Commun. - 2016. – V. 26, № 6. – P. 552–554.
87. Poddel'sky, A. I. New sterically-hindered 6th-substituted 3,5-di-tert-butylcatechols / o-quinones with additional functional groups and their triphenylantimony(V) catecholates / A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, T.V. Astaf'eva, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 835. – P. 17 - 24.
88. Chesnokov, S. A. Photoinitiation of methacrylate polymerization with an o-benzoquinone-amine system / S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, O. N. Mamysheva, M. Y. Zakharina, N. Y. Shushunova, Y. V. Chechet, V. A. Kuropatov // Polym. Sci. B. - 2014. - V. 56, № 1. - P. 11-20.
89. Allen, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties / N. S. Allen // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. - 1996. – V. 100. – P. 101–107.
90. Angiolini, L. Polymeric photoinitiators based on side-chain benzoin methyl ether and tertiary amine moieties for fast UV curable coatings / L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, N. Lelli // Polym. Adv. Technolog. - 1993. – V. 4, № 6. – P. 375–384.
91. Carlini, C. Novel polymeric photoinitiators bearing side-chain - α -aminoacetophenone moieties for ultraviolet-curable pigmented coatings / C. Carlini, L. Angiolini, D. Caretti, E. Corelli // J. Appl. Polym. Sci. - 1997. – V. 64, № 11. – P. 2237–2246.
92. Davidson, R. S. The application of some polymeric type-I photoinitiators based on α -hydroxymethylbenzoin and α -hydroxymethylbenzoin methyl ether / R. S. Davidson, H. J. Hageman, S. P. Lewis // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1998. – V. 118, № 3. – P. 183-188.
93. Carlini, C. Polymers containing side- chain benzophenone chromophores: a new class of highly efficient polymerization photoinitiators / C. Carlini, F. Ciardelli, D. Donati, F. Gurzoni // Polymer (Guildf.). - 1983. V. 24. – P. 599–606.
94. Kreutzer, J. One-component, double-chromophoric thioxanthone photoinitiators for free radical polymerization / J. Kreutzer, Y. Yagci // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2017. – V. 55, № 20. – P. 3475–3482.

95. Catalinatt, F. Spectroscopic and photoreduction study of Z-acryloxythioxanthone: photoinitiation activity of methyl methacrylate polymerization / F. Catalinatt, C. Peinado // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1992. V. 67. P. 255 – 263.
96. Angiolini, L. Copolymeric systems with pendant thioxanthone and α -morpholinoacetophenone moieties as photosensitizing and photoinitiating agents for UV-curable pigmented coatings / L. Angiolini, D. Caretti, E. Corelli, C. Carlini // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – V. 55, № 10. P. 1477–1488.
97. Corrales, T. Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances / T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. - 2003. – V. 159, № 2. – P. 103-114.
98. Fouassier, J.-P. Photoinitiators for polymer synthesis / J.-P. Fouassier, J. Lalevee. - Wiley-VCH Verlag& Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. – 476 P.
99. Decker, C. Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations / C. Decker, A.D. Jenkins // Macromol. – 1985. – V. 18, № 6. – P. 1241–1244.
100. Fouassier, J. P. In Radiation Curing in Polymer Science and Technology / J. P. Fouassier, J. F. Rabek. - Eds.; Elsevier: London, 1993. - 563 P.
101. Lee, T. Y. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization / T.Y. Lee, C. A. Guymon, E. Sonny Jönsson, C. E. Hoyle // Polymer. – 2004. – V. 45, № 18. – P. 6155–6162.
102. Kloosterboer, J. G. Formation of densely crosslinked polymer glasses by photopolymerization / J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten, C. P. G. Zegers // Polym. Mater. Sci. Eng. – 1989. - V. 60. – P. 122–127.
103. Gou, L. Measurement of the dissolved oxygen concentration in acrylate monomers with a novel photochemical method / L. Gou, C. N. Coretsopoulos, A. B. Scranton // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 2004. – V. 42. P. 1285–1292.
104. Studer, K. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I. / C. Decker, E. Beck, R. Schwalm // Prog. Org. Coat. - 2003. - V. 48, № 1. – P. 92–100.
105. Crivello, J. V. Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization / J. V. Crivello, K. Dietliker. - New York: John Wiley & Sons, 1999. – 600 P.

106. Krongauz, V. V. Photoinitiated polymerization / V. V. Krongauz, C. P. Chawla, in: K.D. Belfield, J.V. Crivello (Eds.). - ACS Symp. Ser. 847, Washington, DC, 2003. - P. 165–175.
107. Beck, E. In: Proceedings of the RadTech Europe Conference Proceedings / E. Beck. - RadTech Europe 01, Basel, Switzerland, 2001. – P. 643.
108. Patent 6448302 B1 US: Radiation curable coatings having low gloss and coated articles made therefrom / W. R. Dawson, T. M. Liang, J. E. Miller. – 2000.
109. Shanks, R. A. Effect of monomer composition on the adhesion of pressure-sensitive adhesives prepared by photoinitiated polymerization / R. A. Shanks, S. R. Clarke // Polym. Photochem. - 1984. – V. 4, № 6. – P. 451–458.
110. Wayner, D. D. M. C–H bond dissociation energies of alkyl amines: radical structures and stabilization energies / D. D. M. Wayner, K. B. Clark, A. Rauk, D. Yu, D. A. Armstrong // J. Am. Chem. Soc. - 1997. – V. 119, № 38. – P. 8925–8932.
111. Carlotti, M. Functional materials for two-photon polymerization in microfabrication / M. Carlotti, V. Mattoli // Small. - 2019. – V. 15, № e1902687.
112. Zhou, X. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization / X. Zhou, Y. Hou, J. Lin // AIP Adv. - 2015. – V. 5, № 030701.
113. Kim, D. A 5 mg micro-bristle-bot fabricated by two-photon lithography / D. Kim, Z. Hao, J. Ueda, A. Ansari // J Micromech. Microeng. - 2019. – V. 29, № 105006.
114. Lin, Y. Microstructures fabricated by two-photon polymerization and their remote manipulation techniques: toward 3D printing of micromachines / Y. Lin, J. Xu // Adv. Opt. Mater. - 2018. – V. 6, № 1701359.
115. Purto, J. Nanopillar diffraction gratings by two-photon lithography / J. Purto, P. Rogin, A. Verch, V. E. Johansen, R. Hensel // Nanomater. - 2019. V. 9, № 1495.
116. Song, J. From simple to architecturally complex hydrogel scaffolds for cell and tissue engineering applications: opportunities presented by two-photon polymerization / J. Song, C. Michas, C. S. Chen, A. E. White, M. W. Grinstaff // Adv. Healthcare Mater. - 2020. – V. 9, № 1901217.
117. Liao, C. A material odyssey for 3D nano/microstructures: two-photon polymerization based nanolithography in bioapplications / C. Liao A. Wuethrich, M. Trau // Appl. Mater. Today. - 2020. – V. 19, № 100635.

118. Patent CN 110746522: Two-photon polymerization initiator having A- π -D- π -A structure and preparation method thereof / S. Zhang, S. Li, J. Xu, Q. Yin, X. Wan, F. Zhu, W. Li, Y. Wang. – 2020.
119. Nazir, R. Donor–acceptor type thioxanthenes: synthesis, optical properties, and two-photon induced polymerization / R. Nazir, E. Balčiūnas, D. Buczyńska, F. Bourquard, D. Kowalska, D. Gray, S. Maćkowski, M. Farsari, D. T. Gryko // *Macromol.* - 2015. – V. 48, № 8. - P. 2466–2472.
120. Block, H. Polymerization of methylmethacrylate photosensitized by benzophenones / H. Block, A. Ledwith, A. R. Taylor // *Polymer.* - 1971. V. 12, № 4. - P. 271-288.
121. Yamashita, K. Synthesis of benzylideneketone dyes and their photochemical properties as a sensitizer for alkali-developable photopolymerization systems / K. Yamashita, S. Imahashi, S. Ito // *Dyes Pigm.* - 2008. V. 76, № 3. – P. 748-753.
122. Lalevee, J. Novel ketone derivative-based photoinitiating systems for free radical polymerization under mild conditions and 3D printing / J. Lalevee, Y. Xu, G. Noirbent, D. Brunel, Z. Ding, D. Gigmes, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur // *Polym. Chem.* – 2020. V. 11, № 36. P. 5767-5777.
123. Xue, T. Benzylidene ketones as visible light radical photoinitiator: The effects of electron-donating group and co-initiator / T. Xue, Y. Li, X. Li, B. Huang, Q. Song, J. Nie, X. Zhu // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2021. – V. 418, № 113395.
124. Xu, Y. Allyloxy ketones as efficient photoinitiators with high migration stability in free radical polymerization and 3D printing / Y. Xu, G. Noirbent, D. Brunel, Z. Ding, D. Gigmes, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevee // *Dyes Pigm.* - 2021. – V. 185, № 108900.
125. Huang, X. Study on a polymerizable visible light initiator for fabrication of biosafety materials / X. Huang, Yu. Zhang, M. Shi, Yu. Zhang, Yu. Zhao // *Polym. Chem.* - 2019. – V. 10, № 18. -P. 2273-2281.
126. Xue, T. A bis-acrylate functionalized enone as photoinitiator and crosslinker in photopolymerization / T. Xue, H. Lu, H. Yuan, Y. He, J. Nie, X. Zhu // *Prog. Org. Coat.* - 2022. V. 162, № 10658.
127. Wu, J. Multibranched benzylidene cyclopentanone dyes with large two-photon absorption cross-sections / J. Wu, Yu. Zhao, X. Li, M. Shi, F. Wu, X. Fang // *New J. Chem.* – 2006. V. 30, № 7. – P. 1098–1103.

128. Poocha, L. Optimized photoinitiator for fast two-photon absorption polymerization of polyester-macromers for tissue engineering / L. Poocha M. Gottschaldt, E. Markweg, N. Hauptmann, G. Hildebrand, D. Pretzel, M. Hartlieb, C. Reichardt, J. Kübel, U. S. Schubert, O. Mollenhauer, B. Dietzek, K. Liefelth // *Adv. Eng. Mater.* - 2017. V. 19, № 1600686.
129. Wan, X. Water-soluble benzylidenecyclopentanone dye for two-photon photopolymerization / X. Wan, Yu. Zhao, J. Xue, F. Wu, X. Fang // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2009. V. 202, № 1. - P. 74-79.
130. Nazir, R. π -Expanded 1,3-diketones – synthesis, optical properties and application in two-photon polymerization / R. Nazir, B. Thorsted, E. Balciunas, L. Mazur, I. Deperasińska, M. Samoc, J. Brewer, M. Farsari, D.T. Gryko // *J. Mater. Chem. C.* - 2016. - V. 4. - P. 167-177.
131. Pham, T. A. A macrocyclic chelator with unprecedented Th(4)(+) affinity / T. A. Pham, J. Xu, K. N. Raymond // *J. Am. Chem. Soc.* - 2014. - V. 136, № 25. - P. 9106 - 9115.
132. Arsenyev, M. V. Binuclear triphenylantimony(V) catecholate based on redox-active bis-o-benzoquinone, a bis-catechol-alimine derivative / M. V. Arsenyev, L. S. Okhlopko, A. I. Poddelskii, G. K. Fukin // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2018. V. 44, № 2. - P. 162-168.
133. Albrecht, M. Tuning the size of supramolecular M4L4 tetrahedra by ligand connectivity // M. Albrecht, Yu. Shang, K. Hasui, V. Gossen, G. Raabe, K. Taharab, Y. Tobeb // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41, № 31. - P. 9316-9322.
134. Perron, N. R. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding / N. R. Perron, J. L. Brumaghim // *Cell Biochem. Biophys.* - 2009. - V. 53, № 2. - P. 75-100.
135. Loughrey, J. J. Stable mixed-valent radicals from platinum(II) complexes of a bis(dioxolene) ligand / J. J. Loughrey S. Sproules, E. J. L. McInnes, M. J. Hardie, M. A. Halcrow // *Chemistry.* - 2014. - V. 20, № 21. - P. 6272-6276.
136. Abakumov, G. A. Functionalization of sterically hindered o-benzoquinones: amino-substituted 3,6-di(tert-butyl)-o-benzoquinones / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, L. G. Abakumova // *Russ. Chem. Bull.* - 2007. - V. 56, № 9. - P. 1849-1856.

137. Poneti, G. Magnetic and spectroscopic investigation of thermally and optically driven valence tautomerism in thioether-bridged dinuclear cobalt–dioxolene complexes / G. Poneti, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Poggini, L. Sorace, E. Otero, P. Saintavit, R. Sessoli, A. Dei // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, № 20. – P. 11798–11805.
138. Shurygina, M. P. Alkoxylation of 3,6-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. New bis-1,2-benzoquinones / M. P. Shurygina, N. O. Druzhkov, M. V. Arsen'ev, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 47, № 4. – P. 486 - 495.
139. Прокофьева, Т. И. Синтез гетероциклических производных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона каталитической дегидроконденсацией с этиленгликолем, глицерином, диэтаноламином / Т. И. Прокофьева, В. Б. Вольева, А. И. Прокофьев, И. С. Белостоцкая, Н. Л. Комиссаров, В. В. Ершов // *Хим. Гетероцикл. Соед.* - 2000. – Т. 8. – С. 1057—1065.
140. Абакумов, Г. А. Новые полидентантные лиганды на основе пространственно-затрудненных о-бензохинонов (пирокатехинов), содержащие 1,4-диазидиновую группировку / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. О. Дружков, Т. Н. Кочерова, А. С. Шавырин // *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* – 2011. – Т. 1. – С. 108 – 113.
141. Arsenyev, M. V. New bis-o-quinone with azine spacer and its cyclization into indazolo[2,1-a]indazole system / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, A. Yu. Fedorov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Mendeleev Commun.* - 2015. – V. 25, № 4. P. 312–314.
142. Suenaga, Y. Syntheses and characterization of Co(III) binuclear complexes with bis(catecholate) ligands containing an acetylene linker / Y. Suenaga, Y. Hirano, Y. Umehata, T. Minematsu // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 365, № 1. P. 505-512.
143. Shultz, D. A. One-electron reduction of an antiferromagnetically coupled triradical yields a mixed-valent biradical with enhanced ferromagnetic coupling / D. A. Shultz, R. K. Kumar // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 6431 – 6432.
144. Albrecht, M. Hierarchical assembly of helicate-type dinuclear titanium(IV) complexes / M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. – V. 127, № 29. – P. 10371–10387.

145. Yang, J. The effect of molecular composition and crosslinking on adhesion of a bio-inspired adhesive / J. Yang, J. Keijsers, M. van Heek, A. Stuver, M. Cohen Stuart, M. Kamperman // *Polym. Chem.* – 2015. V.6. – P. 3121–3130.
146. Charlot, A. All-in-one strategy for the fabrication of antimicrobial biomimetic films on stainless steel Sciannaméa / A. Charlot, V. Lenoir, S. Faure, E. Jérôme, R. Jérôme, C. van de Weerd, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet, A.-S. Duwez, C.-A. Fustine, C. Detrembleur // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 4117–4125.
147. Lee, S.-B. Catechol-functionalized synthetic polymer as a dental adhesive to contaminated dentin surface for a composite restoration / S.-B. Lee, C. González- Cabezas, K.-M. Kim, K.-N. Kim, K. Kuroda // *Biomacromol.* – 2015. – V. 16. – P. 2265–2275.
148. Шурыгина, М. П. Синтез пространственно экранированных бензохинон-метакрилатов / М. П. Шурыгина, О. В. Маркина, Н. О. Дружков, Т. И. Куликова, А. В. Черкасов, А. В. Пискунов, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* - 2012. - №6. - С. 1202 - 1206.
149. Arsenyev, M. V. New poly-o-quinonemethacrylate and its dioxygen-active antimony-containing polymer / M. V. Arsenyev, M. P. Shurygina, A. I. Poddel'sky, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // *J. Polym. Res.* – 2013. - № 20:98.
150. Safronova, A. V. 5-{5-(bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)hydroxymethyl}-3,6-di-tert-butyl- benzoquinone and related polymers. Synthesis and some properties / A. V. Safronova, L. N. Bochkarev, N. O. Druzhkov, Yu. A. Kurskii, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82, № 2. – P. 294 – 299.
151. Shushunova, N. Yu. Polymerization of butyl acrylate and butyl methacrylate in the presence of o-quinone methacrylate / N. Yu. Shushunova, M. V. Arsenyev, T. A. Glukhova, S. D. Zaitsev, S. A. Chesnokov // *Polym. Sci. B.* – V. 57, № 3. - P. 207-216.
152. Леньшина, Н. А. Фотовосстановление о-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинонметакрилате и на поверхности пор полимерной матрицы / Н. А. Леньшина, М. В. Арсеньев, М. П. Шурыгина, С. А. Чесноков, Г. А. Абакумов // *Химия высоких энергий.* – 2017. – Т. 51, № 3. - С. 224–229.
153. Schafer, K. J. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators / K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2004. – V. 162, № 2-3. – P. 497–502.

154. He, G. S. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications / G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – P. 1245–1330.
155. Tian, Y. Two novel two-photon polymerization initiators with extensive application prospects / Y. Tian, M. Zhang, X. Yu, G. Xu, Y. Ren, J. Yang, J. Wu, X. Zhang, X. Tao, S. Zhang, M. Jiang // *Chem. Phys. Lett.* - 2004. – V. 388, № 4-6. – P. 325–329.
156. Lemercier, G. Analogs of Michler's ketone for two-photon absorption initiation of polymerization in the near infrared: synthesis and photophysical properties / G. Lemercier, C. Martineau, J.-C. Mulatier, I. Wang, O. Stéphan, P. Baldeck, C. Andraud // *New J. Chem.* - 2006. – V. 30, № 11. – P. 1606–1613.
157. Porshnev, Y. N. Synthesis of styryl-substituted 2-phenyl- and 1,2-diphenylcyclopenta[b]-chromenes / Y. N. Porshnev, V. A. Churkina, V. V. Titov // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1978. – V. 14. – P. 1070–1074.
158. Lin, T.-C. Synthesis and two-photon properties of a multipolar chromophore containing indenofluorenyl units / T.-C. Lin, C.-S. Hsu, C.-L. Hu, Y.-F. Chen, W.-J. Huang // *Tetrahed. Lett.* - 2009. – V. 50, № 2. – P. 182–185.
159. Hu, P. Conjugated ketocarbazoles as efficient photoinitiators: from facile synthesis to efficient two-photon polymerization / P. Hu, J. Zhu, R. Liu, Z. Li // *J. Photopolym. Sci. Technol.* - 2019. – V. 32, № 2. – P. 257–264.
160. Wloka, T. Microfabrication of 3D-hydrogels via two-photon polymerization of poly(2-ethyl-2-oxazoline) diacrylates / T. Wloka, S. Czich, M. Kleinstaubert, E. Moek, C. Weber, M. Gottschaldt, K. Liefelth, U. S. Schubert // *Eur. Polym. J.* - 2020. – V. 122, № 109295.
161. Arsenyev, M. V. New sterically hindered bis-catechol, bis-o-quinone and its bis-triphenylantimony(v) bis-catecholate. 3,5-di-tert-butyl-6-methoxymethylcatechol as alkylating agent / M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, E. V. Baranov, A. I. Poddel'sky, S. A. Chesnokov // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28, № 1. – P. 76 – 78.
162. Arsenyev, M. V. New sterically-hindered catechols/o-benzoquinones. Reduction of 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26, № 6. – P. 552 -554.

163. Osipov, D. V. ortho-Quinone methides as key intermediates in cascade heterocyclizations / D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Yu. N. Klimochkin // *Russ. Chem. Rev.* – 2017. – V. 86, № 7. – P. 625 – 687.
164. Smolyaninov, I. V. Electrochemical transformations and anti/prooxidant activity of sterically hindered o_benzoquinones / I. V. Smolyaninov, V. V. Kuzmin, M. V. Arsenyev, S. A. Smolyaninova, A. I. Poddel'sky, N. T. Berberova // *Russ. Chem. Bull.* - 2017. – V. 66, № 7. – P. 1217-1229.
165. Kovylin, R. S. Amphiphilic fluorinated block-copolymer coating for the preparation of hydrophobic porous materials / R. S. Kovylin, M. A. Baten'kin, T. I. Kulikova, C. G. Ermolaeva, O. G. Zamyshlyayeva, S. A. Chesnokov // *J. Polym. Res.* – 2018. – V. 25, № 208.
166. Kovylin, K. S. Biocompatible non-toxic porous polymeric materials based on carbonate- and phthalate-containing dimethacrylates / K. S. Kovylin, M. A. Baten'kin, T. I. Kulikova, M. N. Egorikhina, I. N. Charikova, S. A. Gusev, Y. P. Rubtsova, S. G. Mlyavykh, D. Y. Aleynik, S. A. Chesnokov, I. L. Fedushkin // *Chem. Sel.* – 2019. – V. 4. – P. 4147-4155.
167. Vatsadze, S. Z. Synthesis, structure, electrochemistry, and photophysics of 2,5-dibenzylidenecyclopentanones containing in benzene rings substituents different in polarity / S. Z. Vatsadze, G. V. Gavrilova, F. S. Zyuz'kevich, V. N. Nuriev, D. P. Krut'ko, A. A. Moiseeva, A. V. Shumyantsev, A. I. Vedernikov, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, S. P. Gromova // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – V. 65, № 7. – P. 1761-1772.
168. Wu, J. Two-photon absorption property and photopolymerization sensitizing efficiency of asymmetrical benzylidenecyclopentanone dyes / J. Wu, M. Shi, Yu. Zhao, F. Wu // *Dyes Pigm.* – 2008. – V. 76, № 3. – P. 690–695.
169. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. - Elsevier Inc., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2003.
170. Bruker. *SMART, APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
171. Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *ActaCrystallogr. Sec. A.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
172. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *ActaCrystallogr. Sec. C.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
173. Krause L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48. – P. 3–10.

174. Sheldrick G. M. SADABS v.2016/2, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison / G. M. Sheldrick // Wisconsin, USA, 2016.
175. Magde, D. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields / D. Magde, R. Wong, P.G. Seybold // *J. Photochem. Photobiol.* – 2002. – V. 75, № 4. – P. 327-334.
176. Oulianov, D. A. Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section / D. A. Oulianov, I. V. Tomov, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis // *Opt. Commun.* – 2001. – V. 191. – P. 235-243.
177. Boddapati, A. A. Gel time prediction of multifunctional acrylates using a kinetics model / A. A. Boddapati, S. B. Rahane, R. P. Slopek, V. Breedveld, C. L. Henderson, M. A. Grover // *Polymer.* – 2011. V. 52, № 3. – P. 866-873.
178. Shanmugam, S. S. Antimicrobial and cytotoxicity evaluation of aliovalent substituted hydroxyapatite / S. S. Shanmugam, B. Gopal // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 303. – P. 277-281.
179. Egorikhina, M. N. Biopolymer hydrogel scaffold as an artificial cell Niche for mesenchymal stem cells / M. N. Egorikhina Y. P. Rubtsova, I. N. Charykova, M. L. Bugrova, I. I. Bronnikova, P. A. Mukhina, L. N. Sosnina, D. Ya. Aleynik // *Polymers.* - 2020. – V. 12, № 2550.
180. Vatsadze, S. Z. Synthesis of unsymmetrical dienones with heteroaromatic substituents / S. Z. Vatsadze, N. V. Sviridenkova, M. A. Manaenkova, V. S. Semashko, N. V. Zyk // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54, № 9. P. 2224–2225.
181. Galambos, J. Carbamoyloximes as novel non-competitive mGlu5 receptor antagonists / J. Galambos, G. Wágner, K. Nógrádi, A. Bielik, L. Molnár, A. Bobok, A. Horváth, B. Kiss, S. Kolok, J. Nagy, D. Kurkó, M. L. Bakk, M. Vastag, K. Sághy, I. Gyertyán, K. Gál, I. Greiner, Z. Szombathelyi, G. M. Keseru, G. Domány // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – V.20, № 15. – P. 4371–4375.