На правах рукописи

Симановская Анастасия Евгеньевна

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ *О*-БЕНЗОХИНОНОВ

1.4.3. – Органическая химия

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2026

Работа выполнена в лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

Научные руководители:
Чесноков Сергей Артурович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Фотополимеризации и полимерных материалов ФГБУН Института металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН
Арсеньев Максим Вячеславович
кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов ФГБУН Института металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН

Официальные оппоненты:
Постников Павел Сергеевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Невалентных взаимодействий в химии материалов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Аккуратов Александр Витальевич
кандидат химических наук, заведующий лабораторией Фоточувствительных и электроактивных материалов ФГБУН «Федеральный исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «21» января 2027 года в 13:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н. И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте https://diss.unn.ru/files/2026/1709/diss-Simanovskaya-1709.pdf и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан «20» ноября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, доктор
химических наук, доцент — О.Г. Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В современном материаловедении и химии высокомолекулярных соединений наблюдается устойчивая тенденция по ужесточению требований как к эксплуатационным характеристикам готовых изделий, так и к экологичности процессов их получения. В этом контексте особое место среди методов формирования полимерных материалов занимает фотополимеризация, отличающаяся высокой скоростью процесса и минимальным образованием побочных продуктов. Ключевым компонентом фотополимеризационной системы является эффективный, доступный и устойчивый фотоинициатор, задающий скорость, глубину и равномерность сшивки отверждаемого мономера. Однако большинство традиционно применяемых инициирующих соединений чувствительны к действию УФ-излучения, что позволяет инициировать полимеризацию только в слоях толщиной 0.1-1.0 мм и ограничивает область их практического использования. В связи с этим поиск новых типов инициаторов, активных в длинноволновой области спектра, представляет собой одну из наиболее востребованных задач современной фотохимии полимеров.

Перспективным классом соединений, отвечающим этим требованиям, является пространственно-экранированные *о*-хиноны, которые в комбинации с аминами под действием видимого излучения эффективно инициируют полимеризацию метакрилатов, в том числе в слоях толщиной 10^1–10^2 мм. Существующие исследования указывают, что эффективность *о*-хинонов как фотоинициаторов в значительной степени определяется структурными факторами - экранированием карбонильных групп и природой заместителей в хиноидном фрагменте. Эти параметры оказывают влияние на электронные характеристики хинонов, их фотостабильность, скорость генерации активных радикалов и их ингибирующие свойства.

Таким образом, одной из актуальных научных задач является модификация структуры *о*-хинонов для оптимизации их фотоинициирующих свойств. На основании вышеизложенного была сформулирована цель данной диссертационной работы.

Цель работы. Синтез новых сверхзатрудненных триалкилзамещенных *о*-бензохинонов, отличающихся по степени экранирования карбонильных групп, и исследование фотоинициируемой ими полимеризации олигоэфирметакрилатов.

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

1. Разработка методов синтеза новых фотоинициаторов класса пространственно-экранированных (триалкилзамещённых) *о*-бензохинонов, отличающихся по степени экранирования карбонильных групп, изучение их физико-химических свойств.

2. Исследование кинетики реакции фотовосстановления и продуктов фотопревращений синтезированных *о*-хинонов в присутствии третичных аминов в среде толуола.

3. Оценка инициирующей способности синтезированных *о*-хинонов в радикальной фотополимеризации олигоэфирметакрилатов, включая полимеризацию в толстом слое. Изучение влияния структуры *о*-бензохиноновых соединений на эффективность инициирования системой «*о*-бензохинон/амин» олигоэфирметакрилатов.

Объекты исследования. Пространственно-экранированные триалкилзамещенные *о*-бензохиноны; третичные амины (диметилэтаноламин (ДМАЭ), *пара*-замещенные N,N-диметиланилины (*п*-Х-ДМА), N,N-диметилциклогексиламин (ДМЦГА), этил-4-диметиламинобензоат (ЭДБ)); мономеры - бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этиленоксиэтилен (ОКМ-2), три(этиленгликоль)диметакрилат (ТГМ-3).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана методика получения 3,4,6-триалкилзамещенных *о*-бензохинонов, содержащих третичные алкильные заместители в положениях 3 и 4, и первичные/вторичные/третичные алкильные заместители в положении 6.

2. Синтезирован и охарактеризован ряд новых триалкилзамещённых *о*-бензохинонов, отличающихся по степени экранирования карбонильных групп.

3. Идентифицированы продукты реакции фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии диметилэтаноламина, образующиеся при воздействии излучения $\lambda>500$нм.

4. Впервые установлено, что при переходе от первичных к третичным алкильным заместителям в положении 6 хиноидного кольца (при неизменных *трет*-алкильных заместителях в положениях 3 и 4) эффективность *о*-хинонов как фотоинициаторов типа II радикальной фотополимеризации олигоэфирметакрилатов при действии излучения видимого диапазона возрастает, тогда как скорость их фотовосстановления при этом существенно не изменяется.

5. Впервые показано, что использование пространственно-экранированных *о*-бензохинонов в качестве фотоинициаторов позволяет не только инициировать полимеризацию в толстых слоях при облучении видимым светом, но и получать однородно окрашенные бесшовные полимерные материалы большой толщины.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные подходы к получению триалкилзамещённых о-бензохинонов расширяют возможности создания новых фотоинициаторов типа II для радикальной фотополимеризации под действием видимого света. Установленные корреляции между стерическим окружением карбонильных групп и эффективностью фотоинициирования позволят на качественно новом уровне подходить к дизайну хиноновых инициаторов. Полученные фотоинициирующие системы могут служить основой для создания фотополимеризующихся композиций, пригодных как для получения тонкоплёночных покрытий, так и для отверждения объёмных полимерных образцов толщиной несколько сантиметров в присутствии окрашивающих композицию соединений.

Методология и методы исследования. Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной работы методикам. Для выделения и очистки полученных соединений использовали перекристаллизацию и хроматографические методы. Для определения структуры, а также физико-химических и фотофизических характеристик полученных соединений применяли методы ИК- и ЯМР-спектроскопий, УФ-спектроскопии поглощения, элементного и рентгеноструктурного анализа, а также циклическую вольтамперометрию. Кинетика фотополимеризации олигоэфирметакрилатов исследовалась методом FTIR-спектроскопии, кинетика реакции фотовосстановления исследовалась методом УФ-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод синтеза 3,4,6-триалкилзамещенных *о*-бензохинонов (3-R-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дионов), включающий окисление 2,4,5-триалкилзамещенных фенолов (3-R-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-олов) с третичными алкильными заместителями в положениях 4 и 5.

2. Фотовосстановление *о*-бензохинонов в присутствии диметилэтаноламина при облучении светом с λ> 500 нм приводит к образованию соответствующих пирокатехинов и 3-метилоксазолидина.
3. Влияние объема алкильного заместителя в положении 6 хиноидного кольца на эффективность синтезированных *о*-хинонов как фотоинициаторов типа II при фотополимеризации олигоэфирметакрилатов.
4. Фотолитический метод получения полимерных бесшовных образцов, в том числе окрашенных, толщиной более 3 см с использованием композиций, содержащих фотоинициирующую систему на основе новых 3-(*трет*-алкил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дионов, и длинноволнового источника излучения (LED@600, λ_{max}=600нм).

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 совместно с научными руководителями (д.х.н. Чесноковым С.А. и к.х.н. Арсеньевым М. В.) и соавторами работ. Рентгеноструктурные исследования выполнены группой д.х.н. Г. К. Фукина; ИК-спектры зарегистрированы — д.х.н. О. В. Кузнецовой и к.х.н. Н. М. Хамалетдиновой; ЯМР-спектры — лично автором, а также к.х.н. А. С. Шавыриным; ЭПР-спектры — к.х.н. К. А. Кожановым; элементный анализ — к.х.н. О. В. Новиковой. Все перечисленные исследователи являются сотрудниками ИМХ РАН.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследования были представлены на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021 г), XXIV и XXV Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021 г и 2022 г), Всероссийской молодёжной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии-2022» (Шерегеш, 2022 г), XXVII Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (Нижний Новгород, 2022 г), Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2022 г), Форуме «Наука будущего – наука молодых» (Орёл, 2023

г), XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Самара, 2024 г), V Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2026 г), а также на семинарах ИМХ РАН.

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 3 статьях, опубликованных в журналах: «Polymer» и «Mendeleev Communications» - рекомендованных ВАК.

Структура диссертации. Диссертация включает введение, литературный обзор по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (161 наименования). Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц, 33 схемы и 28 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют 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» и 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».

Финансирование. Работа проводилась в рамках государственного задания с использованием оборудования аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность разработки новых фотоинициаторов для радикальной полимеризации, обоснован выбор исследуемых триалкилзамещённых *о*-бензохинонов, сформулированы цель исследования и задачи, а также обозначены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором собраны сведения о механизмах радикальной фотополимеризации, типах и свойствах фотоинициаторов, чувствительных к излучению видимого диапазона, особенностях *о*-бензохинонов как инициаторов типа II. Показаны современные подходы к синтезу и исследованию инициирующих свойств *о*-бензохинонов, рассматривается проблематика создания толстых и окрашенных полимерных слоев.

Во второй главе представлены результаты исследования: описан синтез новых триалкилзамещённых *о*-бензохинонов, приведены их спектральные, электрохимические и фотохимические характеристики, изучены реакции фотовосстановления с третичными аминами. Изучена инициирующая активность синтезированных соединений в радикальной фотополимеризации олигоэфирметакрилатов под действием видимого света и показана возможность формирования толстых и/или окрашенных полимерных слоев.

В третьей главе описаны методики синтеза новых соединений и данные физико-химических методов анализа: ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, элементный анализ, электрохимические измерения. Описаны условия проведения экспериментов по фотовосстановлению *о*-хинонов в присутствии третичных аминов, а также по фотополимеризации олигоэфирметакрилатов в присутствии инициирующей системы *о*-хинон/амин.

В завершение работы представлены основные выводы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез пространственно-экранированных *о*-бензохинонов

Из литературных данных известно, что экранирование карбонильных групп *о*-бензохинонов объёмными алкильными заместителями повышает эффективность данных соединений в качестве фотоинициаторов типа II. Целевой структурой данной работы является 3,4-ди(*трет*-алкил)-6-(*трет*/*втор*/*перв*)-алкилзамещённый *о*-бензохинон (сх.1). Варьирование объёма заместителя в положении 6 позволяет

направленно изменять степень стерической загруженности карбонильной группы и, как следствие, фотоинициирующие свойства соединений.

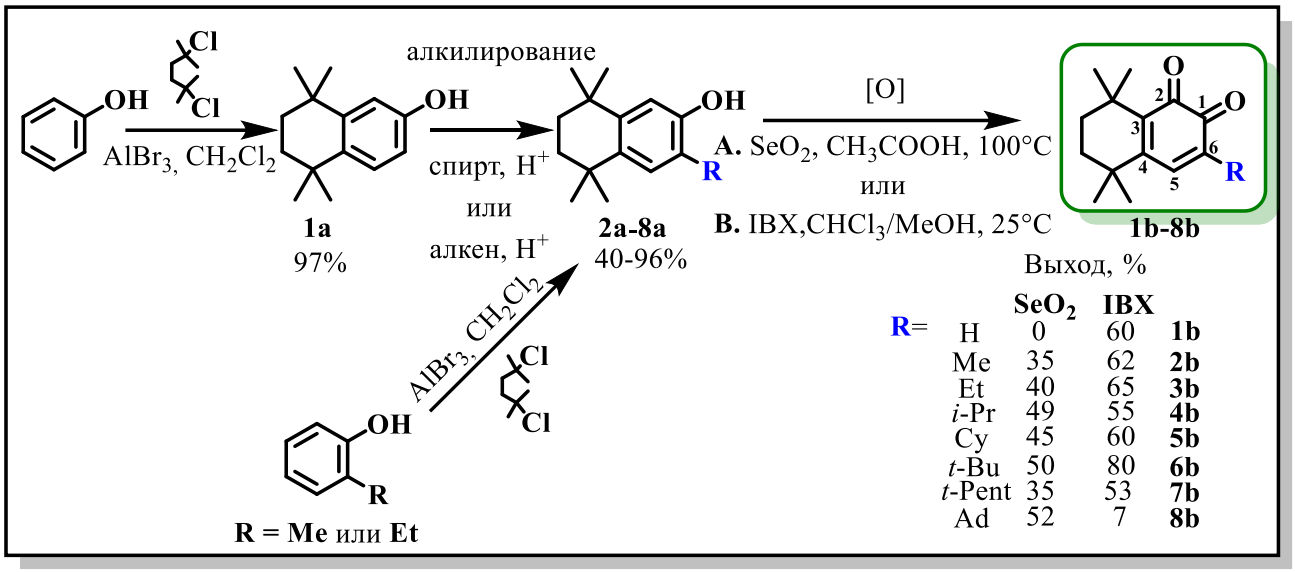


Схема 1

Для синтеза пространственно-экранированных *о*-бензохинонов **1b-8b** в качестве стартового соединения были использованы фенол (для **1b**, **4b-8b)** или алкилфенолы (для **2b**, **3b**), которые подвергались алкилированию по реакции Фриделя-Крафтса 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном. Взаимодействие фенола **1a** с третичными/вторичными спиртами (*трет*-бутиловый спирт, *трет*-пентиловый спирт, адамантан-1-ол, изопропиловый спирт) или с алкеном (циклогексеном) в среде сильных кислот приводит к получению 2-(*трет*/*втор*-алкил)-4,5-ди(*трет*-алкил)фенолов (**4a-8a)**.

Окисление соответствующих фенолов с использованием SeO_2 (AcOH, 100°C, 16 ч, 5 экв. SeO_2) позволяет получать целевые соединения, однако показано, что применение 2-йодоксибензойной кислоты (IBX) обеспечивает выход триалкилзамещённых *о*-бензохинонов **1b-7b** более 50% при значительно более мягких условиях (комн. темп., 1 час). Оптимальный выход достигается при использовании смеси растворителей $CHCl_3$/MeOH (3:2). В отличие от ранее применявшейся соли Фреми для окисления фенола **1a**, протекающего селективно с образованием соединения **1b'**, использование IBX приводит к смеси **1b'** и **1b** изомеров в соотношении 4:6 (сх. 2).

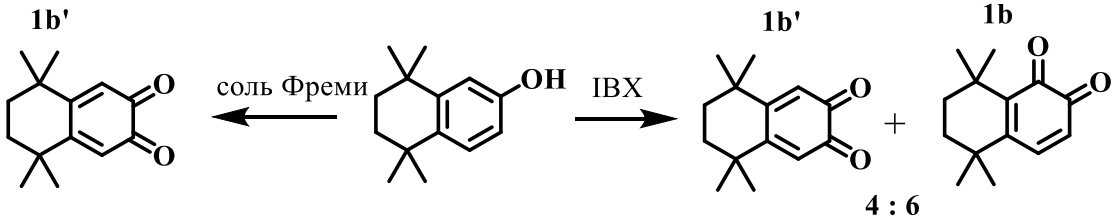


Схема 2

При окислении **8a** в тех же условиях наблюдается преимущественное образование бисхинона **8b'** (сх.3, рис.1(А)). Предположительно его образование обусловлено окислением ассоциатов три-*трет*-алкилзамещенного фенола **8a**, сохраняющихся в растворе. Формирование тетрамеров фенолов подтверждено методом РСА на примере фенола **7a** (рис.1(Б)). Переход к полярным растворителям (от $CHCl_3$/MeOH к ДМСО) разрушает ассоциацию, способствуя образованию монопродукта **8b**.

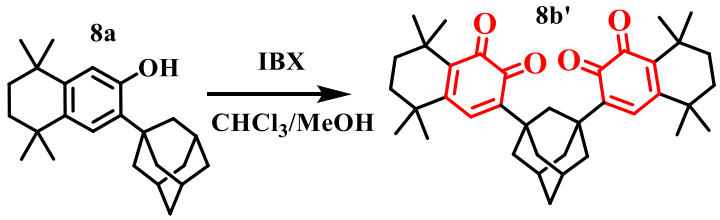


Схема 3

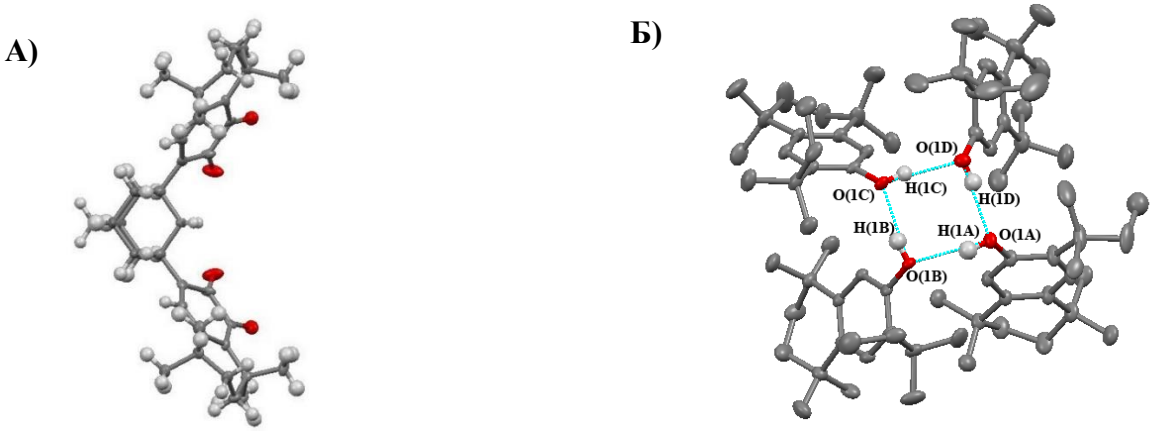


Рисунок 1. А) Молекулярное строение **8b'**. Б) Молекулярное строение тетрамера фенола **7a**. Атомы водорода не показаны (кроме OH- группы).

Все полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопий, элементного анализа. Методом РСА молекулярная структура была подтверждена для **7a** (рис.1(Б)), **4b**, **6b**, **8b** (рис. 2), **8b'**(рис.1(А)). Из структурных данных видно, что увеличение стерического объёма заместителя в положении 6 приводит к росту торсионного угла O(1)–C(1)–C(2)–O(2) (7.9° (**4b**),

17.4° (**6b**) и 20.2° (**8b**)) и усилению деформации хиноидного кольца.

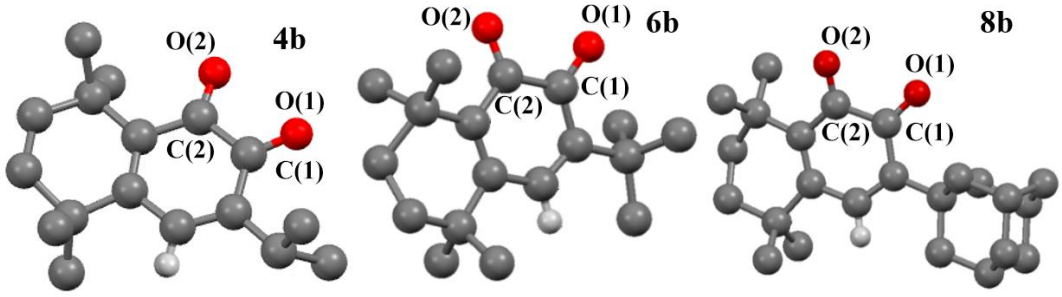


Рисунок 2. Молекулярное строение *о*-бензохинонов **4b**, **6b**, **8b**. Атомы водорода при алкильных заместителях не показаны.

Спектральные и электрохимические свойства *о*-бензохинонов

Растворы синтезированных триалкилзамещенных *о*-бензохинонов в толуоле окрашены в красно-зеленый цвет. В электронных спектрах наблюдаются две полосы поглощения ~415 нм и ~600 нм (табл.1). Коротковолновая полоса относится к π→π*, длинноволновая – к n→π* электронному переходу карбонильных групп. Коэффициенты экстинкции составляют 2000–2100 и 40–75 л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$, соответственно, для **1b-8b**; для **8b'** величина ε больше в ~2 раза за счет двух независимых хиноидных фрагментов в структуре молекулы.

Таблица 1. Спектральные и электрохимические характеристики *о*-бензохинонов (толуол (а), ацетонитрил (б)).

Q	$\lambda_{max}^{\pi\rightarrow\pi^*}$, нм	ε, л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$	$\lambda_{max}^{n\rightarrow\pi^*}$, нм	ε, л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$	$E_{1/2}$, В
1b	400 [а]	1820	588[а]	40	-0.499
2b	418[а]	1700	590[а]	60	-0.581
3b	419[а]	2000	590[а]	65	-0.589
4b	417[а]	2100	592[а]	55	-0.598
5b	418[а]	2100	590[а]	75	-0.593
6b	411[а]/418[б]	2100	590[а]/579[б]	70	-0.621
7b	409[а]	2050	592[а]	60	-0.630
8b	413[а]	2100	592[а]	70	-0.630
8b'	414 [а]	4190	595 [а]	120	-0.624

Зарегистрированные ЦВА-кривые **1b**–**8b** в CH_3CN типичны для *о*-хинонов. Для всей серии исследованных *о*-бензохинонов потенциал первой волны восстановления лежит в диапазоне $E_{1/2}$ = –0.50 ÷ –0.63 В отн. Ag/AgCl/KCl (рис.3, табл. 1). *о*-Хиноны с тремя третичными заместителями **6b**–**8b**, **8b'** заметно более слабые окислители ($E_{1/2}$ = –0.62 ÷ –0.63 В) по сравнению с известным «эталонным»

фотоинициатором — 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном (**3.6-Q)** ($E_{1/2}$ = –0.54 В): их потенциалы восстановления смещены в катодную область приблизительно на 0.1 В. Отметим, что более электроноакцепторные *о*-хиноны с хотя бы одной неэкранированной карбонильной группой (в частности, 3,5- и 4,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны, $E_{1/2}$ = –0.50 и –0.40 В, соответственно) в процессе фотополимеризации действуют преимущественно как ингибиторы, а не фотоинициаторы.

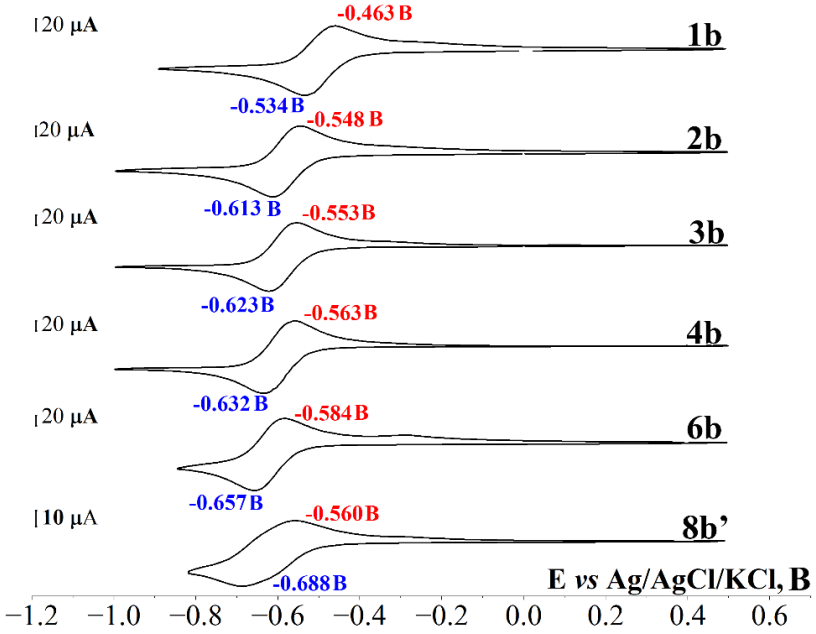


Рисунок 3. ЦВА-кривые *о*-хинонов в CH_3CN ([хинон] = 5 ммоль/л) в диапазоне -0.9 ÷ 0.7 В, скорость развертки потенциала 200 мВ/с (0.1 моль/л NBu_4ClO_4, Ar) относительно Ag/AgCl/KCl(насыщ.).

В рассматриваемой серии (**1b**–**8b**) наблюдается корреляция между $E_{1/2}$ и константами Тафта σ* алкильных заместителей: увеличение электронодонорных свойств заместителя приводит к смещению потенциала восстановления в катодную область (рис. 4).

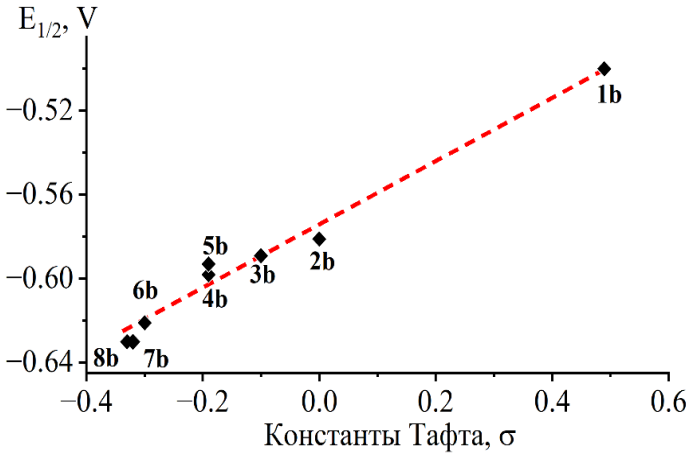


Рисунок 4. Зависимость потенциала восстановления *о*-хинонов от значений констант Тафта алкильных заместителей в положении 6.

Фотовосстановление триалкилзамещенных *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов

Облучение видимым светом растворов *о*-бензохинонов (**Q**) в присутствии третичных аминов (**DH**) приводит к их обесцвечиванию вследствие фотовосстановления хинонов до фенолэфиров (**QHD**), пирокатехинов (**QH_2**) и азотсодержащих продуктов (сх.4). Образующийся в ходе фотовосстановления радикал **D**$^{\cdot}$ способен инициировать радикальную полимеризацию.

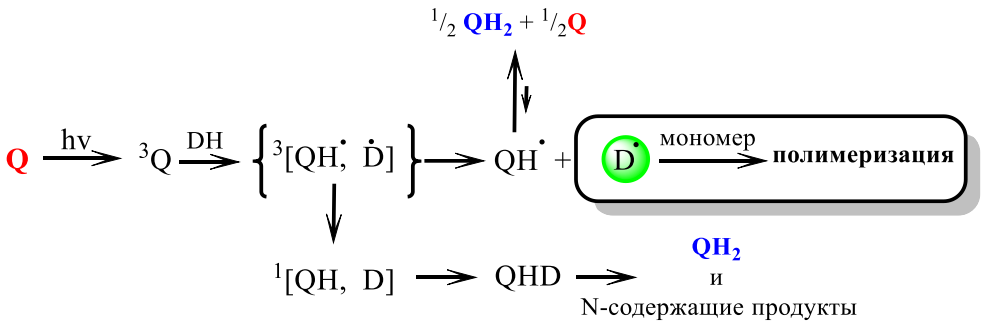
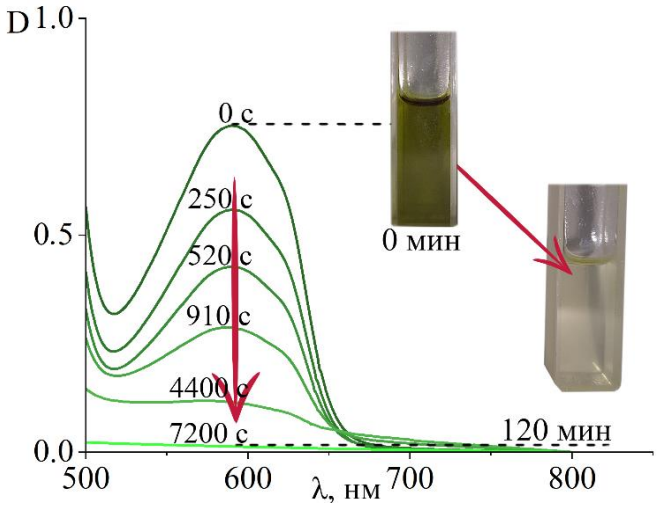


Схема 4

Зависимость эффективной константы скорости фотовосстановления (k_H) хинона **6b** от $E_{1/2}$ пара-замещённых N,N-диметиланилинов (п-X-ДМА, X = $(CH_3)_2N$, CH_3O, Me, H, H(O)C, NC; k_H соответственно 0, 6.1×10^{-3} c^{-1}, 5.2×10^{-3} c^{-1}, 9.2×10^{-3} c^{-1}, 0.7×10^{-3} c^{-1}, 0.4×10^{-3} c^{-1}) как и в случае **3.6-Q** носит экстремальный характер. Максимальное значение k_H наблюдается для ДМА.

Для практического применения *о*-бензохинонов в качестве фотоинициаторов полимеризации целесообразно использование LED-источников и промышленно применяемых соинициаторов (здесь N,N-диметилэтаноламин (ДМАЭ)). Облучение проводилось LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18 ($\lambda \geq 500$ нм), что обеспечивает возбуждение *о*-хинона исключительно по n→π*-переходу. Рассматриваемые системы способны к обесцвечиванию в ходе фотовосстановления. При облучении концентрированного раствора *о*-хинона **6b** (15 ммоль/л) в течение 120 мин светом $\lambda > 500$ нм поглощение в актинической области полностью исчезает (рис.5).

Рисунок 5. Изменение электронных спектров поглощения толуольного раствора **6b** в присутствии ДМАЭ при облучении светом с длиной волны λ>500 нм ([хинон] = 15 ммоль/л, [ДМАЭ] = 75 ммоль/л, воздух, LED@WarmWhite, светофильтр ЖС-18, 1.7 мВт/см^2).



Спектрофотометрически установлено, что облучение растворов *о*-хинонов в толуоле без амина (5.0 мВт/см², 1.5 ч) не изменяет концентрацию хинона, что позволяет пренебречь вкладом фотодекарбонилирования. В присутствии избытка ДМАЭ наблюдается уменьшение полосы поглощения при 410 нм и рост поглощения в УФ-области с изобестической точкой при = 372 нм; расход *о*-бензохинонов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Таблица 2. Значения k_H *о*-бензохинонов **1b**–**8b**, **8b'**, **3.6-Q** в присутствии ДМАЭ ([хинон] = 0.45 ммоль/л, [ДМАЭ] = 22.5 ммоль/л, толуол, LED@WarmWhite, светофильтр ЖС-18, 1.7 мВт/см^2, воздух)

о-Хинон	**1b**	**2b**	**3b**	**4b**	**5b**	**6b**	**7b**	**8b**	**8b'**	**3.6-Q**
$k_H \times 10^5$, с$^{-1}$	18.3	3.3	4.0	4.6	4.1	5.7	5.3	5.0	12.0	11.4

При увеличении объема алкильных заместителей (от **2b** к **8b**) в положении 6 хинона заметно лишь незначительное изменение эффективной константы скорости фотовосстановления: значения k_H варьируются от 3.3×10^{-5} с$^{-1}$ (**2b**) до 5.7×10^{-5} с$^{-1}$ (**6b**); для **1b** и **3.6-Q** k_H выше по сравнению с **6b** в 3 и 2 раза соответственно, что, вероятно, связано с более благоприятным образованием комплекса столкновения амина с *о*-хиноном с двумя *трет*-алкильными заместителями, а не тремя. Для **8b′** k_H примерно вдвое выше вследствие независимого фотовосстановления двух хиноидных фрагментов (табл. 2).

Методом ЭПР исследовали фотовосстановление **2b**, **3b, 4b** и **6b** в деаэрированном бензоле с ДМАЭ с- и без спиновой ловушки С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН) при облучении LED@WarmWhite. До облучения сигнал отсутствовал. В ходе облучения зарегистрирован спектр

алкилзамещённого гидроксифеноксильного радикала QH• (g = 2.00714) (рис. 6). После прекращения облучения сигнал сохраняется, что свидетельствует об устойчивости радикала. Отсутствие сигнала ЭПР от продукта взаимодействия аминоалкильного радикала с ловушкой указывает на эффективный перехват этого радикала семихиноном или *о*-хиноном в низковязком растворе бензола. По-видимому, накопление семихинонового радикала обусловливает ингибирующие свойства системы в низковязких средах: она неэффективна для полимеризации монометакрилатов, но достаточна для олигоэфирметакрилатов, где гель-эффект наступает при низких степенях конверсии.

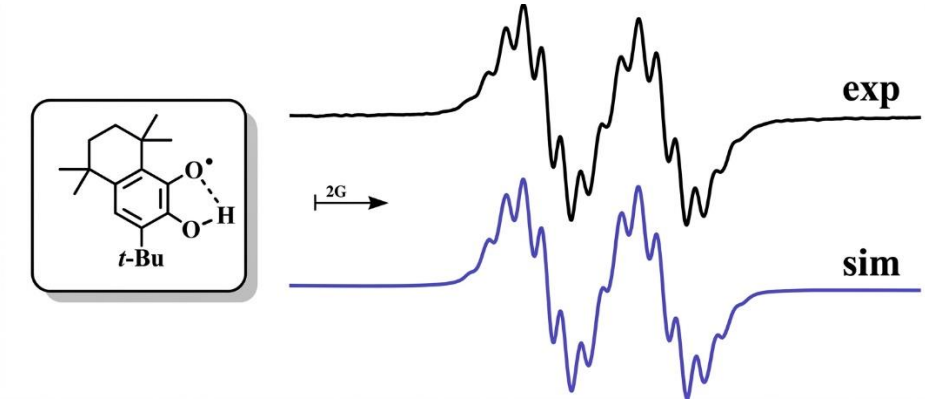


Рисунок 6. Спектр ЭПР (черная кривая) и его моделирование (синяя кривая) **6b**/ДМАЭ после облучения LED@WarmWhite с использованием светофильтра ЖС-18. [**6b**] = 2 × 10^{-3} М. [хинон**]**:[ДМАЭ] = 1:50.

Продукты фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов

Структура продуктов фотовосстановления была определена методом ЯМР-спектроскопии на примере **6b** в присутствии ДМАЭ в d_6-бензоле (рис. 7). После обесцвечивания зафиксированы новые сигналы в спектре ПМР, которые были отнесены к соответствующему пирокатехину (**6b'** (δ, м.д.: 1.36 (с, 6 H, Me); 1.60 (с, 9 H, *t*-Bu); 1.67 (с, 6 H, Me); 7.08 (с, 1 H, CH)) и 3-метилоксазолидину (δ м.д.:2.05 (с, 3H, Me); 2.40–2.43 (м, 2 H, CH_2); 3.47–3.50 (м, 2 H, CH_2); 4.04 (с, 2 H, OCH_2N)) — продукту окисления 2-(диметиламино)этанола, в молярном соотношении 1:1. Отметим, что ранее азотсодержащие продукты фотовосстановления не удавалось идентифицировать. Сигналы, соответствующие фенолэфиру, не были обнаружены в связи с неустойчивостью образующихся фенолэфиров.

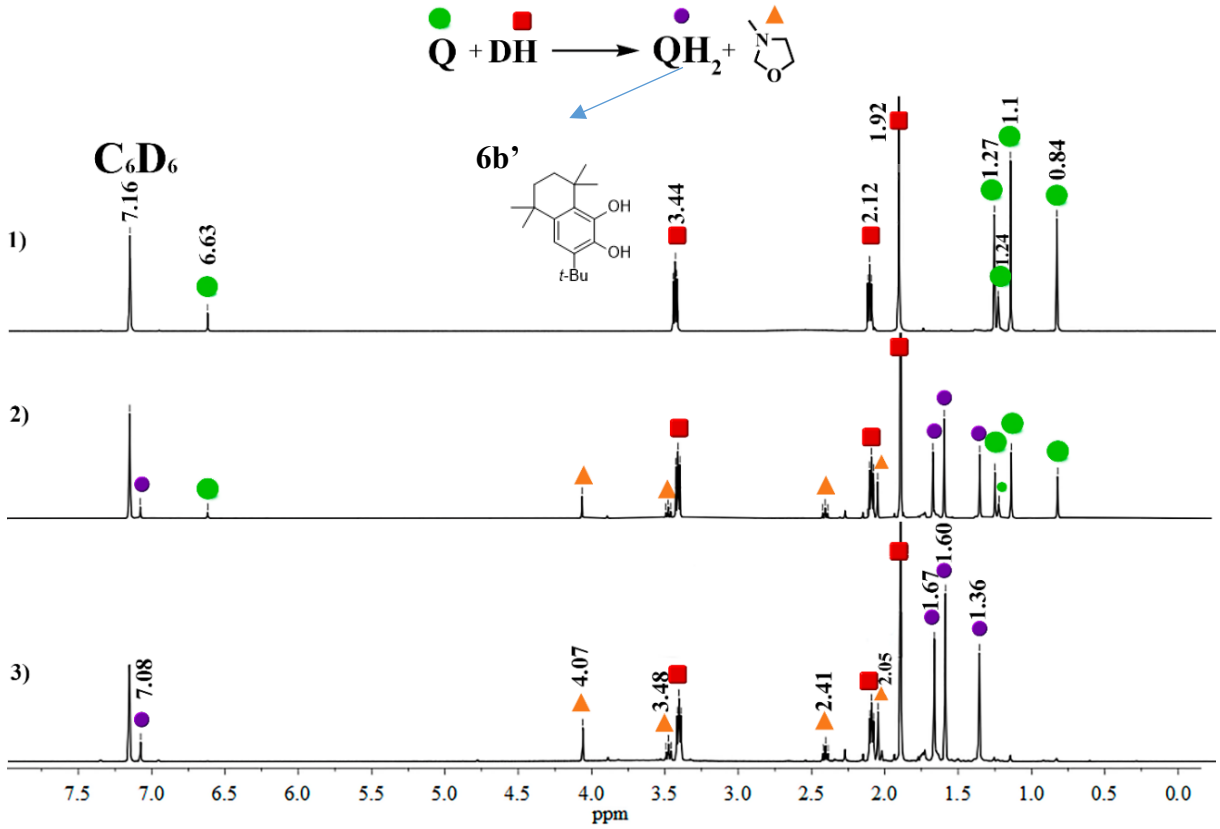


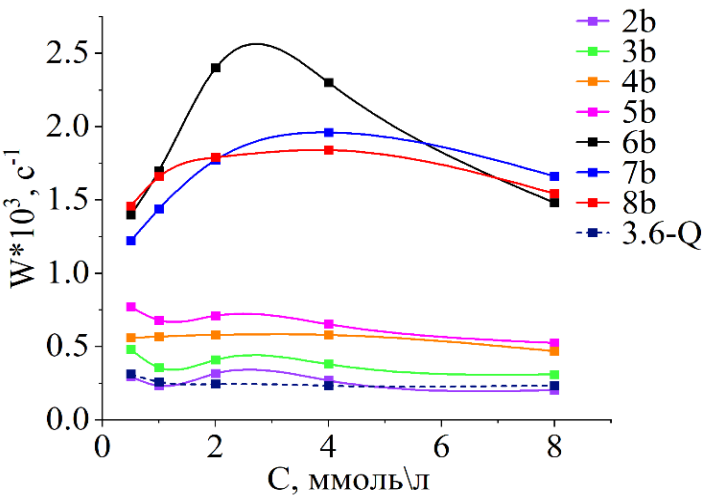
Рисунок 7. Спектры ЯМР деаэрированного раствора *о*-хинона **6b** (20 ммоль/л) и диметилэтаноламина (100 ммоль/л) в C_6D_6 до (1), после 30 мин (2) и 3 ч облучения (3) LED@WarmWhite (1800 К) со светофильтром ЖС-18 (T=298K, 1.7 мВт/см²).

Фотополимеризация ряда олигоэфирметакрилатов под действием видимого света, инициируемая системой *о*-хинон/третичный амин

Для сравнения эффективности *о*-хинонов в качестве фотоинициаторов была исследована фотополимеризация диметакрилатов ТГМ-3 и ОКМ-2, содержащих фотоинициирующую систему *о*-хинон/ДМАЭ, при облучении LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18. Для регистрации превращения реактивных групп C=C в процессе полимеризации применялась инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье в реальном времени (RT-FTIR).

Зависимость максимальной скорости фотополимеризации (W_{max}) ТГМ-3 от концентрации *о*-бензохинонов **2b**–**8b** и **3.6-Q** (рис. 8) носит экстремальный характер: до 2.0–4.0 ммоль/л скорость возрастает, а при дальнейшем повышении концентрации снижается вследствие ингибирующего действия *о*-хинонов и продуктов их фотопревращений. Дальнейшие исследования проводили при [хинон] = 2.0 ммоль/л.

Рисунок 8. Зависимость максимальной скорости фотополимеризации ТГМ-3 в присутствии **2b**–**8b, 3.6-Q** и ДМАЭ (100 ммоль/л) от концентрации хинона; LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18, 5 мВт/см^2, толщина образца = 140 мкм, воздух.



Показано, что в присутствии изучаемой фотоинициирующей системы **2b**–**8b**/ДМАЭ скорость фотополимеризации высоковязкого мономера ОКМ-2 (η_{20} = 145.9 сСт) значительно выше, по сравнению с низковязким ТГМ-3 (η_{20} = 8.6 сСт) при одинаковых условиях экспонирования (рис. 9). Для обоих мономеров наблюдается закономерность: эффективность *о*-хинонов исследуемого ряда возрастает при переходе от первичных к третичным заместителям в 6-положении синтезированных *о*-хинонов. Примечательно, что инициирующая способность **3.6-Q** существенно изменилась по сравнению с **2b** – **8b** в различных диметакрилатах (ТГМ-3, ОКМ-2-3). Так, инициирующая система на основе **3.6-Q** является наименее эффективной по сравнению с **2b** – **8b** для полимеризации ТГМ-3, однако её эффективность сопоставима с три-*трет*-алкилзамещёнными хинонами (**6b** – **8b**) и существенно выше, чем у хинонов с вторичными и первичными заместителями (**2b** – **5b**) при полимеризации ОКМ-2.

Важно отметить, что композиции на основе **2b**–**8b** (2 ммоль/л)/ДМАЭ (ОКМ-2, ТГМ-3) сохраняют свои кинетические характеристики практически без изменения в течение 90 суток выдержки композиции в темноте, тогда как для композиций, содержащих **3.6-Q** (2 ммоль/л**),** уже через 4 суток наблюдается снижение W_{max} фотополимеризации на 30-36% (ТГМ-3 с 0.3×10^{-3} до 0.22×10^{-3} с$^{-1}$; для ОКМ-2 с 3.0×10^{-3} до 1.9×10^{-3} с$^{-1}$). Таким образом, переход от диалкил- к триалкилзамещённым *о*-бензохинонам повышает чувствительность композиций и увеличивает их стабильность с 4-х суток до 3-х месяцев.

С ростом стерических констант Чартона (υ), отражающих объем алкильных заместителей в 6-положении хиноидного кольца, замечена тенденция к увеличению

максимальной скорости фотополимеризации для обоих исследуемых мономеров (W_{max} : **2b** < **3b** < **4b** ~ **5b** < **7b** ~ **8b** < **6b**) (рис. 10). Подобное наблюдение отражает существенное влияние пространственного фактора: увеличение объёма заместителя способствует ускорению реакции.

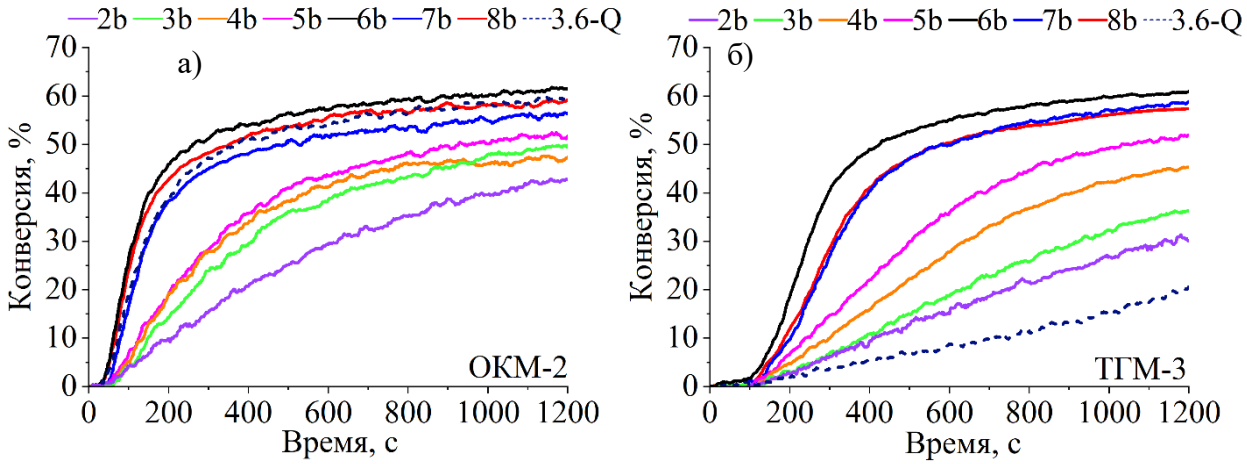
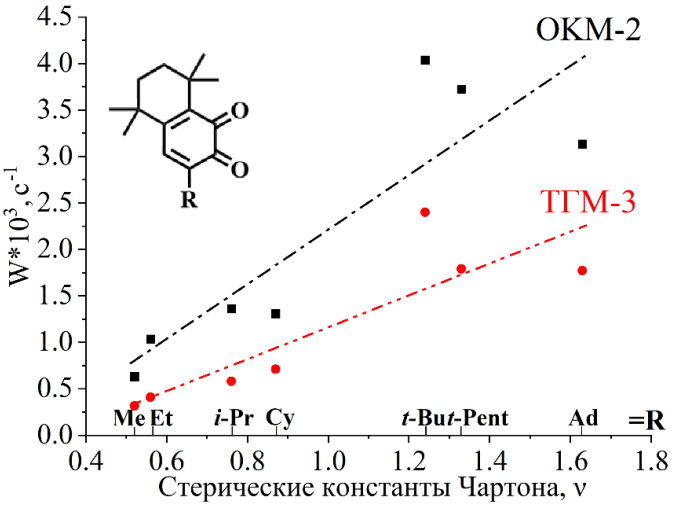


Рисунок 9. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 (a) и ТГМ-3 (b) при облучении светодиодом LED@WarmWhite с светофильтром ЖС-18 (5 мВт/см^2 на воздухе, толщина образца = 140 мкм; [хинон] = 2 ммоль/л, [ДМАЭ] = 100 ммоль/л).

Рисунок 10. Зависимость максимальной скорости полимеризации ОКМ-2 и ТГМ-3 в присутствии *о*-бензохинонов (2.0 ммоль/л), ДМАЭ (100 ммоль/л) от стерических констант Чартона заместителей в положении 6.



Максимальная разница наблюдается в случае ТГМ-3 для фотоинициирующих систем на основе **2b** и **6b**: значения W_{max} различаются в 8 раз, тогда как значения k_H для этих хинонов различаются всего в 1.7 раза. Непропорциональное увеличение значения W_{max} при увеличении k_H для данных фотоинициирующих систем свидетельствует о том, что эффективность *о*-хинонов как фотоинициаторов определяется не абсолютной скоростью генерации радикалов, а балансом процессов фотовосстановления и ингибирования, и задается природой заместителей в ближайших к карбонильной группе положениях хиноидного кольца.

Влияние характеристик источника излучения и природы амина-соинициатора на эффективность отверждения олигоэфирметакрилатов

Наряду с ДМАЭ классическими донорами водорода для инициирующих систем типа II служат ДМА, ДМЦГА и ЭДБ. При фотополимеризации ОКМ-2 под воздействием LED@600 с *о*-хинонами **3.6-Q**, **2b**, **4b** и **6b** максимальную эффективность показал ДМЦГА в паре с **6b** (рис. 11). При этом для *о*-хинонов с первичным (**2b**), вторичным (**4b**) или третичным (**6b**) алкильным заместителем в положении 6 хиноидного фрагмента эффективность третичных аминов как соинициаторов уменьшается в ряду: ДМЦГА ≥ ДМА > ДМАЭ >ЭДБ.

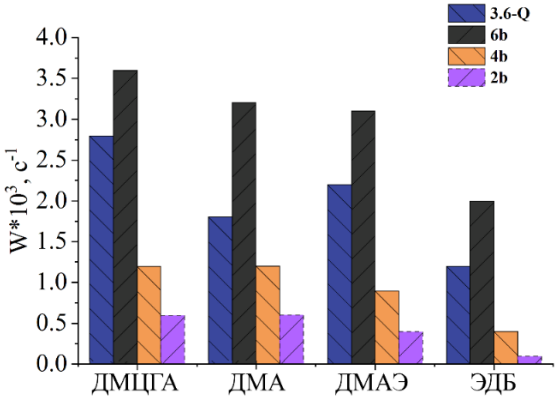
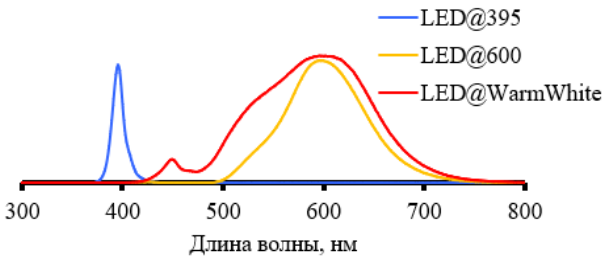


Рисунок 11. Максимальные скорости фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии хинона (**3.6-Q**, **2b**, **4b**, **6b**; 2 ммоль/л) и амина (ДМЦГА, ДМА, ДМАЭ, ЭДБ; 100 ммоль/л); LED@600, 5 мВт/см^2, толщина образца = 140 мкм, воздух.

Рисунок 12. Спектр испускания светодиодных источников излучения LED@395, LED@600, LED@WarmWhite.



Для эффективной работы фотоинициаторов необходимо согласование области спектральной чувствительности фотоинициатора со спектром испускания источника излучения. Так, возбуждение по полосе π→π* перехода возможно при использовании LED@395, а по полосе n→π* перехода - LED@600 (рис.12).

На рис. 13 показано, что при возбуждении по полосе n→π*-перехода W_{max} сильно зависит от заместителя в положении 6: для **1b** (R_6 = H) 0.4×10^{-3} с$^{-1}$, для **6b** (R_6 = *t*-Bu) 3.7×10^{-3} с$^{-1}$, различие в 9.3 раза. При облучении LED@395 влияние заместителя ослабевает: 3.1×10^{-3} и 12.3×10^{-3} с$^{-1}$, соответственно, различие в 4 раза.

Несмотря на то, что ε(π→π*)/ε(n→π*) = 30, для **6b** различие в эффективности инициирования между диапазонами составляет лишь 3.3 раза, что указывает на бóльшую эффективность n→π*-возбуждения в инициировании полимеризации.

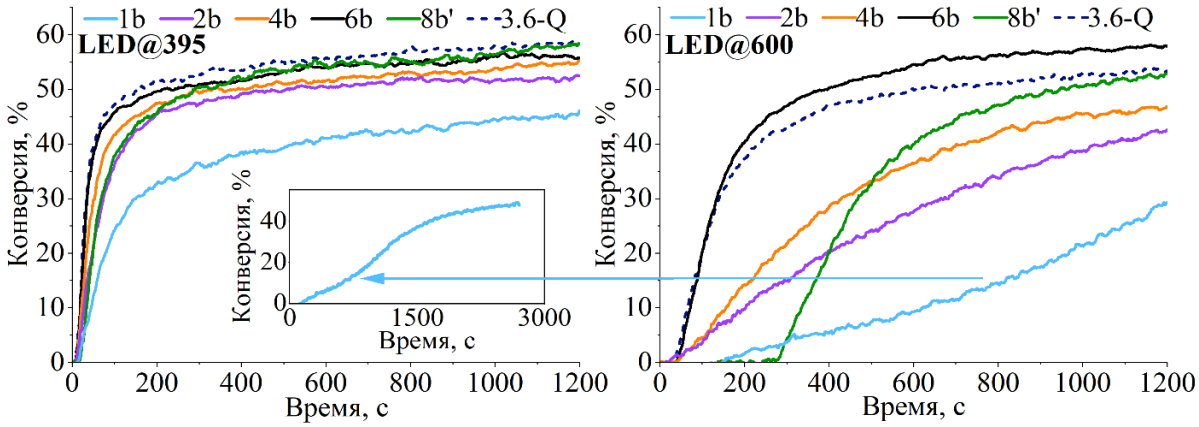


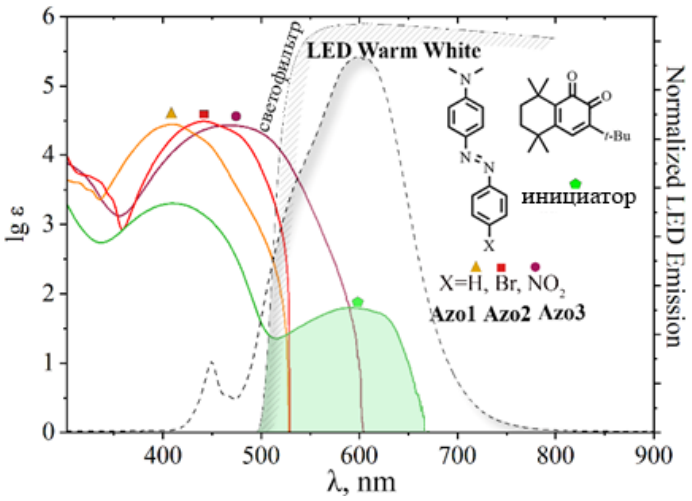
Рисунок 13. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 при облучении светодиодом LED@600 и LED@395 (5 мВт/см^2, воздух, толщина образца = 140 мкм; [хинон] = 2 ммоль/л, [ДМЦГА] = 100 ммоль/л).

Фотополимеризация в толстых полимерных слоях

Фотополимеризация в толстом слое возможна при разнесении полос поглощения фотоинициирующей системы и остальных компонентов композиции. Так, композиции *о*-хинон/амин интенсивно поглощают в синей области, а в диапазоне ~500–650 нм **6b** сохраняет слабое поглощение. Азокрасители **Azo-1–3** в диапазоне 500–650 нм не поглощают (рис. 14).

Возможность отверждения толстых окрашенных бесшовных слоев подтверждена экспериментально на фотополимеризующихся композициях (ФПК) № 1–4 на основе ТГМ-3 (рис. 15) с инициирующей системой **6b**/ДМАЭ (0.002/0.1 моль/л); в композиции № 2–4 дополнительно вводили **Azo1–3** (λ_{max}=410, 420 и 467 нм с ε = 28000, 32000 и 27000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ соответственно; 4.5×10^{-6} моль/л). Слои толщиной 3.5 см отверждали под действием LED@600 и LED@395 (рис. 15(B)). Композиция без красителя отверждалась по всему объёму при использовании как LED@395 (образец 1b), так и LED@600 (образец 1a). В присутствии красителей, поглощающих коротковолновое излучение, использование LED@395 обеспечивало фотоотверждение лишь на глубину <2 мм (2b–4b), тогда как LED@600 — по всей толщине (2a–5a) (рис. 15(A)).

Рисунок 14. Спектры поглощения **6b**, **Azo1**, **Azo2** и **Azo3** в толуоле; спектр излучения LED@WarmWhite (пунктирная линия). Спектр пропускания светофильтра ЖС-18.



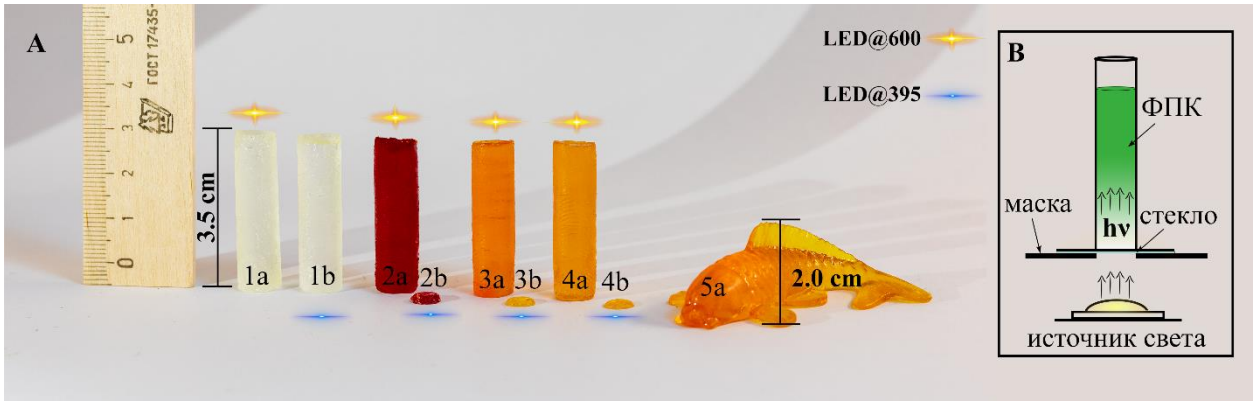


Рисунок 15. А) Образцы, полученные фотополимеризацией ТГМ-3 в толстом слое на воздухе в присутствии **6b**–ДМАЭ. Образцы 1a, 1b – без азо-красителя; 2a, 2b – **Azo3**; 3a, 3b – **Azo2**; 4a, 4b, 5a – **Azo1** (a – LED@600; b – LED@395; 25 мВт/см^2; t = 20 мин, [**6b**] = 2.0 ммоль/л, [ДМАЭ] = 100 ммоль/л. В) экспериментальная установка для получения образцов 1a–4a, 1b–4b.

Фотополимеризация композиции на основе ТГМ-3 в силиконовой форме «Золотая рыбка» (5a, 10 мин) обеспечивает получение бесшовных окрашенных монолитных полимерных изделий сложной формы.

По данным FTIR-спектроскопии образца 3a, разрезанного на цилиндры по 0.5 см, конверсия двойных связей по объёму составляла в среднем ~54% (рис.16). Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что инициирующая система на основе три-*трет*-алкилзамещенных *о*-бензохинонов и третичного амина (ДМАЭ) обеспечивает эффективное

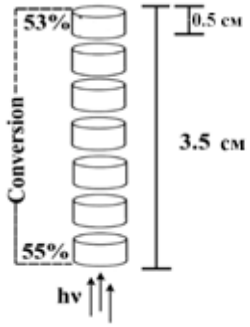


Рисунок 16. Распределение степени конверсии по толщине отвержденного образца 3a.

и равномерное пространственное отверждение толстых слоёв фотополимерных композиций, даже в присутствии интенсивно окрашивающих азокрасителей при условии полного или частичного разнесения областей спектральной чувствительности фотоинициатора и поглощения компонентов смеси.

По уравнению Бугера-Ламберта-Бера для композиций на основе **6b** интенсивность светового потока равная 25 мВт/см² снижается до 10 мВт/см² на глубине 3.5 см без учёта влияния процесса фотообесцвечивания в актиничной области. Можно предположить, что однородность по конверсии мономера по всей толщине слоя достигается за счёт одновременно протекающих процессов фотополимеризации и фотообесцвечивания инициатора полимеризации.

ВЫВОДЫ

1) **Разработан** подход к синтезу 3,4,6-три(*трет*-алкил)замещённых *о*-бензохинонов, основанный на использовании фенола в качестве исходного соединения. **Впервые синтезированы** и охарактеризованы семь новых фенолов и девять новых *о*-бензохинонов – 3,4-ди(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон, серия из семи 3,4,6-три(алкил)-*о*-бензохинонов с различающимися по объёму заместителями в положении 6 и неизменными *трет*-алкильными группами в положениях 3 и 4 хиноидного кольца, а также бис-3,4,6-три(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон с адамантильным мостиком.

2) **Показано**, что синтезированные *о*-бензохиноны фотовосстанавливаются под действием видимого излучения в присутствии третичных аминов. Величина k_H экстремально зависит от редокс-характеристик пары хинон – амин. На примере поли(*трет*-алкил)-*о*-бензохинонов с близкими редокс характеристиками **установлено**, что активность хинонов в реакции фотовосстановления падает в ряду 3,4-ди(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон > 3,6-ди(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон > 3,4,6-три(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон.

3) На примере пары 6-(*трет*-бутил)-3,4-ди(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон – N,N-диметилэтаноламин **впервые идентифицирован** продукт превращения амина - 3-метилоксазолидин, образующийся в реакции фотовосстановления хинона вместе с соответствующим пирокатехином в мольном соотношении 1:1.

4) **Показано,** что синтезированные *о*-бензохиноны в присутствии третичных аминов инициируют радикальную фотополимеризацию. **Установлено**, что максимальная

скорость фотополимеризации диметакрилатов ТГМ-3 и ОКМ-2 возрастает с ростом стерических констант Чартона заместителей в положении 6 хиноидного кольца: при переходе от метильного производного к *трет*-бутильному W_{max} увеличивается в 6-8 раз. Переход от диалкил- к триалкилзамещённым *о*-бензохинонам повышает чувствительность композиций и увеличивает их стабильность с 4 суток до 3 месяцев. 5) **Реализовано** фотоотверждение композиции с фотоинициатором на основе нового *о*-бензохинона в слое толщиной 35 мм без- и в присутствии азокрасителей, поглощающих в синей и зеленой областях спектра. Получены образцы бесцветных и окрашенных полимеров с одинаковой по всему объёму конверсией мономера. **Продемонстрирована** возможность получения бесшовных окрашенных монолитных полимерных изделий сложной формы.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

** А. Е. Тараканова с сентября 2026 года — А. Е. Симановская.*

В рецензируемых журналах:

1. **Tarakanova, A.E**. Efficient photobleaching visible-light photoinitiators based on trialkyl-substituted *o*-quinones for deep curing of colored thick polymer layers / A.E. Tarakanova, D.V. Khramova, N.D. Anisimova, K.A. Kozhanov, M.V. Khalyavin, M.P. Shurygina, M.Yu. Zakharina, M.A. Baten'kin, A.N. Konev, E.R. Zhiganshina, N.Yu. Shushunova, M.V. Arsenyev, A.A. Karasik, S.A. Chesnokov // Polymer. – **2026**. – V. 349. Article number. 129743. DOI: 10.1016/j.polymer.2026.129743
2. Zherebtsov, M.A. Moving of the tetramethylbutanediyl substituent over the catecholcarbaldehyde core / M.A. Zherebtsov, N.D. Anisimova, **A.E. Tarakanova**, M.V. Arsenyev, S.A. Chesnokov // Mendeleev Communications. – **2026**. – V. 36. – № 1. – P. 117–119. DOI: 10.71267/mencom.7838
3. **Tarakanova, A.E.** New tri-*tert*-alkyl substituted *o*-quinones of tetraline family / A.E. Tarakanova, M.A. Zherebtsov, M.V. Arsenyev, E.V. Baranov, S.A. Chesnokov, V.K. Cherkasov // Mendeleev Communications. – **2022**. – V. 32. – № 4. – P. 540–542. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.06.017

В материалах конференций:

1. **Тараканова А. Е**. Эффективные фотоинициаторы в видимом диапазоне на основе триалкилзамещённых *о*-хинонов для глубокого отверждения

композиционных толстых полимерных слоёв / А. Е. Тараканова // V Науч. конф. «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений»: сб. тез. — Казань : ИОФХ РАН, **2026**. — С.91.

2. **Тараканова А. Е**. Синтез и фотохимические свойства тризамещенных *о*-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров: сб. трудов. — Черноголовка : ФИЦ ПХФ и МХ РАН, **2024**. — С. 58.

3. **Тараканова А. Е**. Синтез и фотохимические свойства тризамещённых о-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. А. Жеребцов, М. В. Арсеньев, М. П. Шурыгина, С. А. Чесноков // Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней : сб. тез. — Сочи : МГУ: **2022**. — С. 89.

4. **Тараканова А. Е.** Синтез и фотохимические свойства тризамещенных *о*-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. А. Жеребцов, М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев // XXVII Нижегородская сессия молодых учёных: сб. тез. — Нижний Новгород, **2022**. — С. 309–310.

5. **Тараканова А. Е.** Синтез и свойства сверхзатруднённых дикарбонильных фотоинициаторов видимого диапазона / А. Е. Тараканова, М. В. Арсеньев, Н. А. Леньшина, М. П. Шурыгина, С. А. Чесноков // Актуальные проблемы органической химии-2022 : сб. тез. — Новосибирск : НИОХ СО РАН, **2022**. — С. 112.

6. **Тараканова А. Е**. Синтез и фотохимические свойства тризамещённых о-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков : сб. тез. — Нижний Новгород : ННГУ, **2022**. — С. 149.

7. **Тараканова А. Е**. Синтез и фотохимические свойства три-трет-алкилзамещённых о-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков: сб. тез. — Нижний Новгород : ННГУ, **2021**. — С. 130.

8. **Тараканова А. Е**. Синтез и фотохимические свойства тризамещённых о-бензохинонов / А. Е. Тараканова, М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // IX Молодёжная конференция ИОХ РАН : сб. тез —Москва : ИОХ РАН, **2021**. — С. 247.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н. Чеснокову С.А. и к.х.н. Арсеньеву М.В. за неоценимую помощь на всех этапах научной деятельности, а также всему коллективу лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов за неизменно высокий уровень научной поддержки. Автор благодарит всех соавторов работ за высокий профессионализм и помощь в проведении физико-химических исследований полученных соединений и обсуждении результатов.

Для заметок