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

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)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, Чесноков Сергей Артурович

кандидат химических наук, Арсеньев Максим Вячеславович

Нижний Новгород – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. Литературный обзор 10

1.1. Фотоинициаторы 12

1.1.1. Фотоинициаторы типа I 12

1.1.2. Фотоинициаторы типа II 14

1.2. Реакция фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии доноров водорода 16

1.2.1. Спектральные характеристики *о*-бензохинонов. 16

1.2.2. Механизм фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений 18

1.2.3. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления *о*-хинонов в присутствии доноров водорода 19

1.2.4. Продукты фотовосстановления *о*-бензохинонов различными донорами водорода. 25

1.3. Стратегии фотополимеризации толстых слоёв 26

1.3.1. Смещение чувствительности фотоинициаторов из УФ-диапазона в видимый/ИК-диапазон и использование ФИС с низкой оптической плотностью 32

1.3.2. Облучение ФИС светом ближней ИК-области 35

1.3.3. Фотохимическое обесцвечивание ФИС 35

1.4. Фотополимеризация олигоэфирметакрилатов под действием видимого света, инициируемая системой *о*-хинон/третичный амин 37

1.5. Синтез пространственно-экранированных *о*-хинонов 41

1.5.1. Функционализация фенольных соединений с последующим окислением до *о*-хинона 42

1.5.1.1. Алкилирование незамещенных фенольных соединений 42

1.5.1.2. Алкилирование фенольных соединений через восстановление пространственно-экранированного катехолэфира. 46

1.5.1.3. Окисление пирокатехинов и фенолов. 48

1.5.2. Функционализация *о*-бензохинонов. 50

1.6. Заключение 52

Глава 2. Обсуждение результатов 53

2.1. Синтез пространственно-экранированных *о*-бензохинонов. 53

2.2. Электрохимические свойства *о*-бензохинонов. 63

2.3. Спектральные характеристики триалкилзамещенных *о*-бензохинонов. 66

2.4. Фотовосстановление триалкилзамещенных *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов. 68

2.5. Продукты фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов. 75

2.6. Фотополимеризация ряда олигоэфирметакрилатов под действием видимого света, инициируемая системой *о*-хинон/третичный амин. 77

2.7. Влияние характеристик источника излучения и природы амина-соинициатора на эффективность отверждения олигоэфирметакрилатов 82

2.8. Фотополимеризация в толстом слое композиции 86

Глава 3. Экспериментальная часть 90

Выводы 109

Приложение 111

Список сокращений 112

Список литературы 113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. 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, *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 $\lambda > 500$ 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. А. Кожановым; элементный анализ — к.х.н. О. В. Новиковой. Все перечисленные исследователи являются сотрудниками ИМХ РАН. 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 апробация результатов. Результаты исследования были представлены на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021 г), XXIV и XXV Всероссийской конференции 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. (А. Е. Тараканова с сентября 2026 года — А. Е. Симановская.)

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 134 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.

Глава 1. Литературный обзор

С развитием квантовой теории света и органической фотохимии в 1930–1950-е годы, благодаря вкладу таких ученых, как Р. Норриш (Великобритания), Дж. Портер (Великобритания) и др. были представлены первые модели радикального инициирования, основанные на фоторазложении карбонильных соединений. В 1960–1970-е годы из-за роста интереса к фотопроизводству печатных форм, фотоотверждаемых лаков и клеёв наблюдался интенсивный рост исследований в области фотополимерных систем. Именно в этот период в промышленную практику были внедрены первые фотоинициаторы: бензоиновые эфиры, ацетофенон и бензофенон, а также важнейшие системы на их основе. Сейчас фотополимеризация — это активно развивающаяся область с широким спектром применений, включая производство лаков [1], покрытий [2, 3], клеев [4, 5], медицинских материалов [6, 7], микроэлектроники [8], 3D-печати [9] и оптики [10].

Фотополимеризация представляет собой процесс образования полимеров из мономеров и/или олигомеров под действием света. Ключевой стадией этого процесса является поглощение молекулой фотоинициатора излучения определённой длины волны, приводящее к переходу фотоинициатора в возбуждённое состояние и образованию активных центров (свободных радикалов, катионов или анионов), инициирующих цепную полимеризацию[11]. По масштабам промышленного применения катионный/анионный тип инициирования значительно уступает радикальному. Одним из основных классов соединений, используемых в качестве компонентов фотополимеризующихся композиций (ФПК), являются олигоэфирметакрилаты (например, ТГМ-3, ОКМ-2, МДФ-2 и т.д.), которые обладают высокой реакционной способностью за счёт двух и более метакрилатных фрагментов в составе молекулы и образуют уже на начальных стадиях полимеризации (до 1% конверсии) сшитый нерастворимый в собственном олигомере полимер [12] (сх. 1).

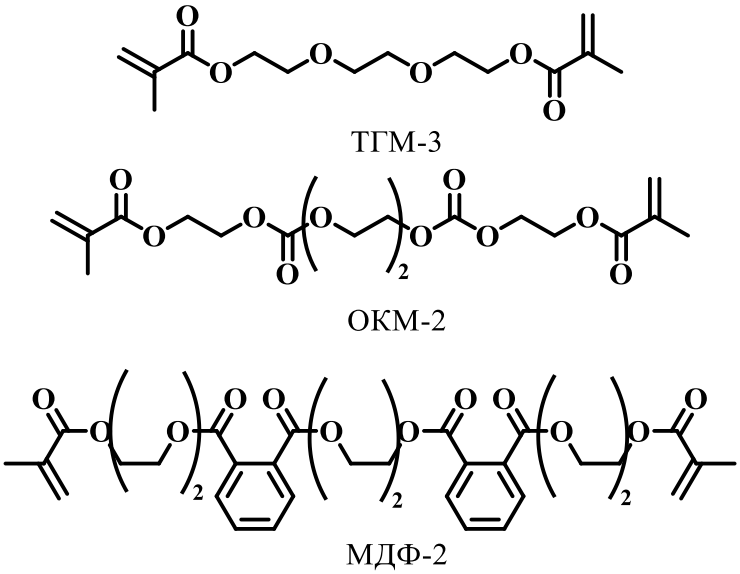


Схема 1.

Фотополимеризация имеет существенные преимущества перед традиционной термической полимеризацией: возможность проведения процесса при комнатной температуре; не требует использования каких-либо органических растворителей; высокий пространственный и временной контроль; высокая скорость; энергоэффективность. Однако, несмотря на все эти положительные качества, фотополимеризация редко применяется для создания массивных бесшовных полимерных объектов. Одной из причин этого является ограничение толщины отвержденного слоя из-за поглощения/рассеяния излучения компонентами фотополимеризующихся смол (мономером, инициатором или добавками). Эффективность процесса и глубина отверждения во многом определяются согласованностью спектральных характеристик облучения и поглощающей способности фотоинициирующей системы, поэтому выбор источника света играет одну из ключевых ролей.

Традиционно применяемыми источниками излучения являются ртутные газоразрядные лампы высокого и среднего давления, ксеноновые лампы, лазеры и, всё более заметные в последние годы, светодиоды (LED) [13]. По сравнению с традиционными лампами LED-системы обеспечивают высокий

уровень энергоэффективности, низкое тепловыделение и экологическую безопасность, избавляя от токсичных отходов, характерных для ртутных источников. Кроме того, LED-системы позволяют получать узконаправленное излучение и точно подбирать длину волны под спектральные характеристики инициирующей системы, под действием которого запускается образование активных частиц [14]. В зависимости от механизма генерации инициирующих частиц фотоинициаторы принято разделять на две группы — инициаторы типа I и типа II, которые будут подробно рассмотрены далее.

1.1. Фотоинициаторы

1.1.1. Фотоинициаторы типа I

Фотоинициаторы типа I представляют собой класс соединений, которые под воздействием света способны непосредственно генерировать радикалы в результате одностадийного гомолитического разрыва химической связи [15] (сх. 2).

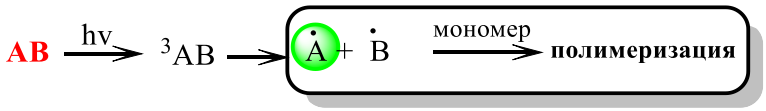


Схема 2

Среди наиболее распространённых представителей типа I – бензоиновые эфиры [16], α-гидроксиалкилацетофеноны [17], аминоалкилфеноновые производные [18], ацилфосфиноксиды [19], являющиеся ароматическими карбонильными соединениями с различными заместителями (сх. 3, ряд А).

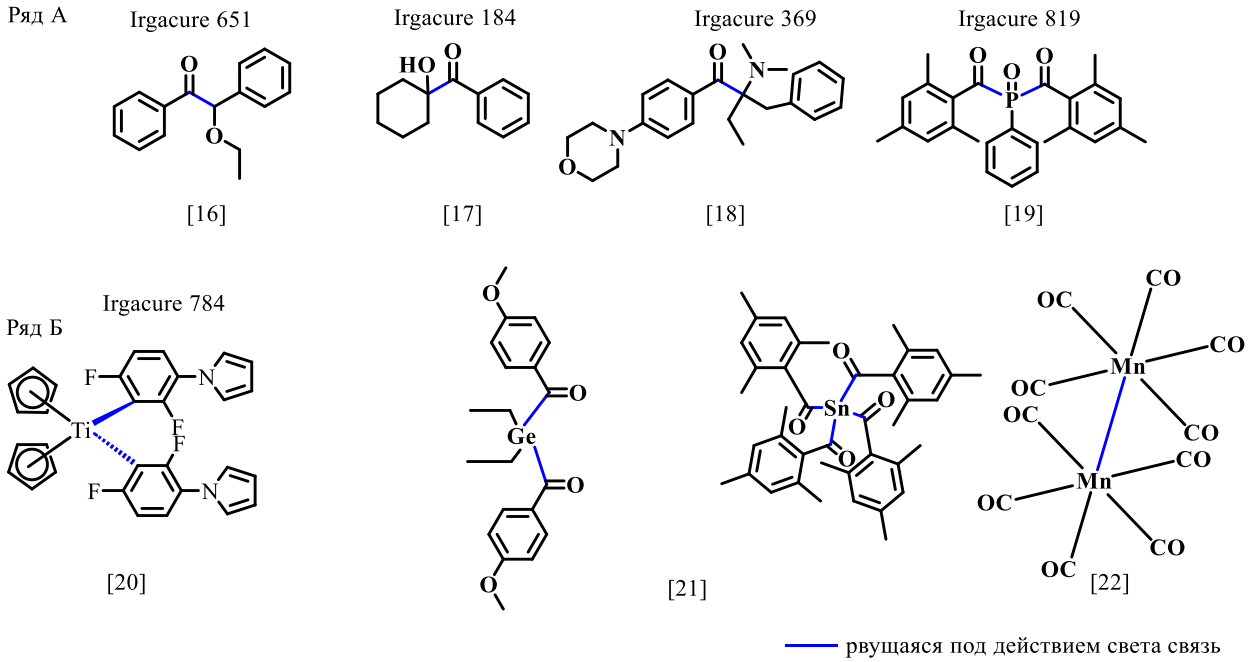


Схема 3

Главное достоинство инициаторов типа I - высокая эффективность генерации радикалов: поглощая квант света, молекула инициатора необратимо распадается с образованием активных частиц, способных инициировать цепную реакцию полимеризации. Данное качество обеспечивает быструю и предсказуемую кинетику процесса, что особенно важно для технологий, требующих точного пространственного и временного управления полимеризацией, например, в микролитографии и 3D-печати. В то же время, использование фотоинициаторов типа I сопряжено с определёнными ограничениями. Наиболее существенный недостаток - узкая область их спектрального поглощения: большинство соединений чувствительно к излучению только ультрафиолетовой части спектра. Среди немногих чувствительных к видимому свету известны металлорганические инициаторы - титаноцены (470нм) [20], бис(гермиликетоны) (500нм) [21], ацилстананы (500нм) [21], декакарбонилдимарганец (365-450 нм) [22](сх. 3, ряд Б)

1.1.2. Фотоинициаторы типа II

В отличие от фотоинициаторов типа I, инициаторы второго типа представляют собой двухкомпонентные системы. В основе их работы лежит реакция Норриша типа II - генерация инициирующих радикалов происходит в результате взаимодействия возбужденной молекулы инициатора (обычно ароматического кетона) с донором водорода (соинициатором). В качестве доноров водорода могут выступать амины, тиолы, спирты либо эфиры. Мономер, несущий лабильный атом водорода, также может выступать в качестве донора водорода [23]. Например, камфорохинон или бензофенон сами по себе могут инициировать фотополимеризацию акрилата, при этом алкильный радикал, генерируемый из мономера, выполняет функцию инициирующего радикала. Однако этот процесс инициирования обычно демонстрирует относительно низкую эффективность, за исключением случаев использования высокореактивных мономеров, например, производного бутиролактона, карбоната или производных карбамата [24].

Классический пример фотоинициирования типа II — комбинация бензофенона и третичного амина (например, триэтиламина) [25]. На первой стадии происходит поглощение фотона и переход инициатора в возбужденное триплетное состояние с последующим отрывом атома водорода и образованием двух радикалов: кетильного и аминоалкильного (сх. 4). Причём именно аминоалкильный радикал является эффективным инициатором радикальной полимеризации, так как кетильные радикалы относительно стабильны и не активны по отношению к виниловым мономерам [26].

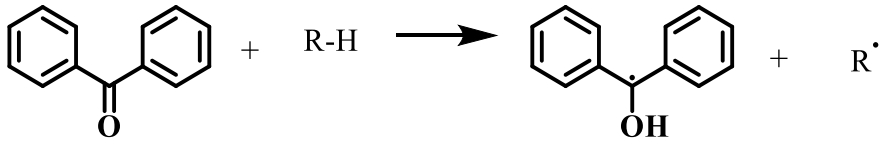


Схема 4

Известно, что повышенная чувствительность подобных инициаторов к тушению возбуждённых состояний кислородом приводит к снижению

эффективности и выраженной зависимости скорости генерации радикалов от вязкости полимеризуемой среды [27, 28].

К традиционно используемым инициаторам второго типа относятся бензофеноны [29], тиоксантоны [30], камфорохинон [31], ксантены [32], *о*-бензохиноны [33], антрахиноны [34], кумарины [35], перилены [36] и push-pull [37] системы. (схема 5)

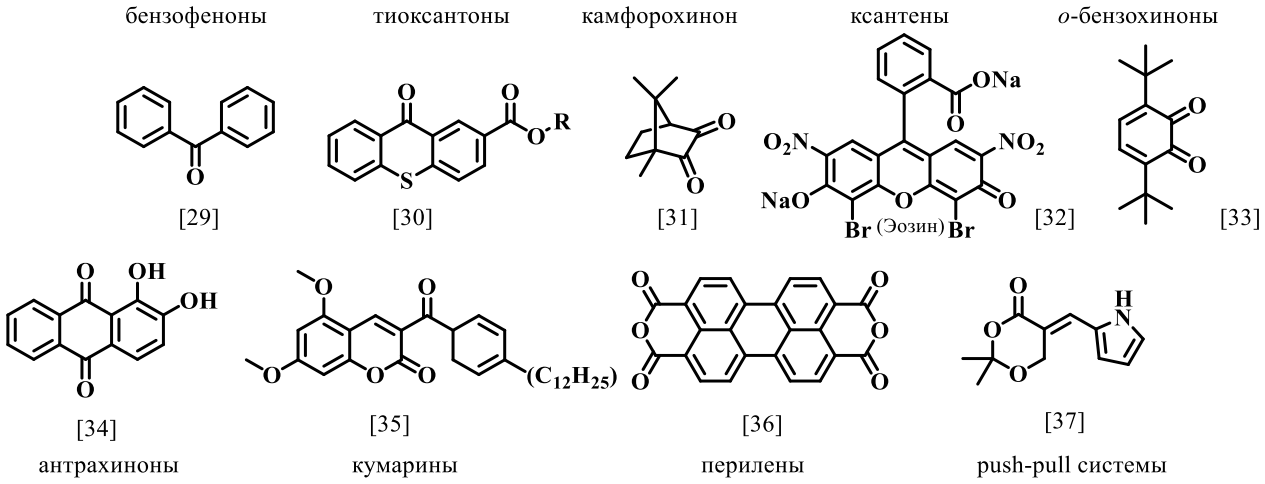


Схема 5

В отличие от большинства инициаторов первого типа (алкил- и ацилкетоны), инициаторы второго типа могут содержать расширенные сопряжённые системы (π-системы). В таких системах снижается разница между энергиями основного и возбужденного состояния молекулы, что приводит к смещению полосы поглощения к более длинноволновой области. Например, эозин имеет λ_{max} ~ 518 нм, а в периленовых и цианиновых структурах λ_{max} может доходить до 600 нм. Хотя поглощение инициаторами в видимой области спектра создаёт предпосылки для эффективной полимеризации в толстых слоях, важно учитывать, что согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, слишком высокая экстинкция инициатора может привести к тому, что свет будет практически полностью поглощаться в поверхностных слоях материала. Соответственно, для полимеризации толстых слоёв важно использовать инициаторы с низкой или умеренной экстинкцией,

чтобы свет мог проникать в глубину ФПК и обеспечивать равномерное отверждение. Таким требованиям в полной мере соответствуют *о*-бензохиноны, имеющие длинноволновую полосу поглощения с максимумом в области 550 – 600 нм и коэффициентом экстинции ε, как правило, менее 100 л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$.

1.2. Реакция фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии доноров водорода.

Одной из практически значимых фотохимических реакций *о*-хинонов является фотовосстановление — процесс, в ходе которого под действием света осуществляется перенос водорода от донора к хинону, результатом которого является восстановление последнего. Процесс представляет интерес как с фундаментальной точки зрения для изучения фотоиндуцированных превращений, так и прежде всего в прикладном аспекте — лежит в основе фотополимеризации инициирующими системами типа II. За последние два десятилетия были выявлены закономерности протекания этой реакции, обусловленные как строением самого хинона и свойствами акцепторного центра, так и природой донора водорода, особенностями растворителя и внешними условиями (длина волны облучения, температура и др.) [38, 39]. Данный раздел посвящен анализу актуальных экспериментальных и теоретических данных о механизмах и закономерностях фотовосстановления *о*-хинонов.

1.2.1. Спектральные характеристики *о*-бензохинонов.

Электронные спектры поглощения *о*-бензохинонов имеют три полосы поглощения, соответствующие разрешенному π→π*, запрещенным $\pi\rightarrow\pi^*$ и $n\rightarrow\pi^*$ синглет-синглетным электронным переходам [40]. В электронных спектрах первая полоса поглощения наблюдается в области λ_{max}= 240 – 290 нм

(log ε= 2.6 – 4.1), вторая при λ_{max}= 370 – 470 нм (log ε ~ 3.2 – 3.5) и третья при λ_{max}= 540 – 600 нм (log ε ~ 1.4 - 2.0) [41]. Длинноволновая граница полосы S(n→π*) перехода *о*-хинонов находится в диапазоне 600-650 нм (рис.1).

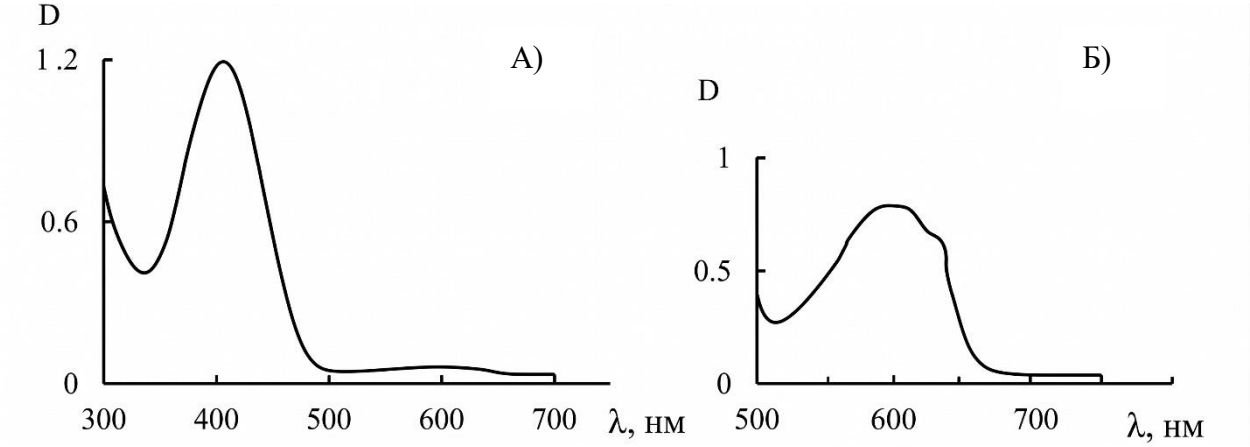


Рисунок 1. Электронный спектр поглощения толуольного раствора 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (298 К): концентрация (А) 4.5×10^{-4} моль/л; (Б) 1.38×10^{-2} моль/л [42].

Для *о*-бензохинонов свойственно сильное расщепление n-орбиталей атомов кислорода (Δn ≈ 1.4–2.0 эВ), связанное с пространственной близостью двух карбонильных групп [43]. Кроме того, рассматриваемые соединения характеризуются синглет-триплетным зазором (~1.68 эВ) существенно меньшим по сравнению с *пара*-изомером (~2.32 эВ), и высоким сродством к электрону (EA ~ 1.90 эВ), определяющим их выраженные электроноакцепторные свойства [44]. При фотовозбуждении *о*-бензохиноны эффективно переходят в долгоживущее триплетное состояние, которое в спектрах наносекундной спектроскопии переходного поглощения (ns-TA) проявляется полосой с максимумом около 520 нм. В частности, время жизни триплетного состояния для 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в метилциклогексане τ ≈ 310 нс, в толуоле ≈ 330 нс, в анизоле ≈ 320 нс [45]. Такое значительное время жизни триплетного состояния создаёт условия для отрыва атома водорода от молекул H-доноров в реакции фотовосстановления.

1.2.2. Механизм фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений

Фотовосстановление карбонильных соединений представляет собой достаточно хорошо изученную реакцию, заключающуюся во взаимодействии фотовозбуждённой молекулы акцептора (A*) с донором водорода (DH), и сопровождается переносом атома водорода к кислороду карбонильной группы (сх. 6).

Для данной реакции перенос атома водорода может происходить как единый акт (HAT-механизм (**H**ydrogen **A**tom **T**ransfer)), однако, в ряде работ [46, 47] методом пикосекундного фотолиза было показано, что для двухкомпонентных инициирующих систем, например, бензофенон - N,N-диметиланилин, фотоперенос атома водорода проходит через две последовательные стадии: первая - переноса электрона (ET – **E**lectron **T**ransfer), вторая - переноса протона (PT – **P**roton **T**ransfer) (сх. 6).

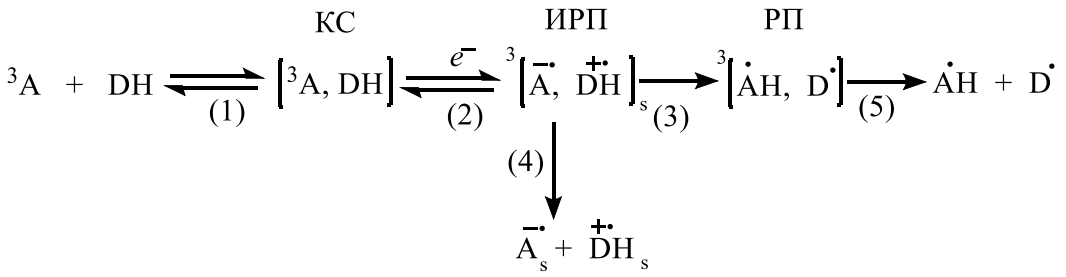


Схема 6

Такой же пошаговый механизм реакции наблюдается и у других карбонилсодержащих инициаторов, к которым относятся *о*-бензохиноны [48], 9,10-фенантренхинон [49], камфорохинон [50], флуореноны [51]. Поглощая квант света, молекула **A** переходит в триплетное возбужденное состояние (^{3}**A**). При взаимодействии возбужденной молекулы акцептора с донором водорода образуется комплекс столкновения (КС) (схема 6(1)), затем происходит тушение триплетного эксиплекса с образованием ион-радикальной пары (ИРП)(схема 6(2)), которая в зависимости от сольватного окружения может претерпевать следующие превращения: 1) диссоциация на свободные ион-

радикалы (схема 6(4)), в результате чего перенос протона становится невозможным из-за увеличения межмолекулярного расстояния между реагентами; 2) распад на исходные молекулы в результате обратного переноса электрона; 3) перенос протона с образованием радикальной пары (РП) (схема 6(3)) с дальнейшим выходом радикалов AH• и D• из сольватной «клетки» (схема 6(5)). Наиболее эффективно протекает отрыв атома водорода от атома углерода, находящегося в α-положении по отношению к гетероатому [52]. Таким образом, эффективная константа скорости фотовосстановления (k_H) является комбинацией констант прямого и обратного переноса электрона, переноса протона и диффузии ион-радикалов.

1.2.3. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления *о*-хинонов в присутствии доноров водорода

Скорость образования радикальных продуктов в процессе фотовосстановления определяется множеством факторов, включая молекулярное строение реагентов, их редокс-свойства, полярность используемого растворителя и другие параметры. Рассмотрим их.

Пространственные характеристики реагентов. Скорость фотовосстановления существенно определяется пространственными характеристиками реагентов, поскольку эти параметры влияют на строение эксиплекса и расстояние между реакционными центрами реагирующих молекул. Закономерно, что при увеличении расстояния между реагентами вероятность переноса электрона должна падать. Что и было показано на примере фотовосстановления *п*-хлоранила в присутствии различных алкилзамещенных бензолов [53]. Замена в алкиларене метильных групп на этильные приводит к увеличению минимального расстояния между плоскостями колец хинона и DH с 3.5 до 4.5 Å (рис.2). Как следствие, константа скорости переноса электрона уменьшается в 30 раз. При переходе от стерически не затрудненных стирола, мезитилена и т.д. к стерически

затрудненным аренам с *трет*-бутильными заместителями наблюдалось уменьшение константы скорости переноса электрона более чем в 100 раз.

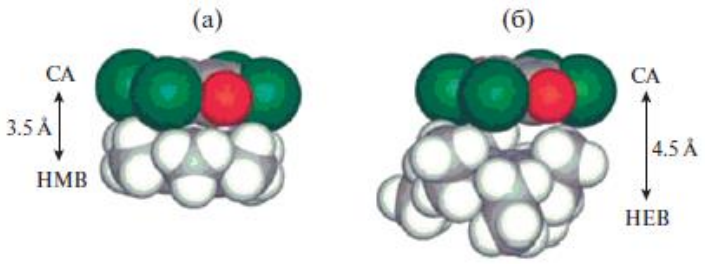


Рисунок 2. Модели комплексов столкновения между п-хлоранилом и алкилзамещенными аренами [53].

Полярность растворителя. В полярных растворителях ион-радикальная пара, образующаяся после переноса электрона между акцептором и донором водорода, подвергается эффективной сольватации, и ион-радикальная пара становится сольватно-разделенной. В этом состоянии процесс переноса протона за счет диффузионных процессов становится уже невозможным. На примере взаимодействия замещенных бензофенонов и N,N-диэтиланилина с помощью наносекундной лазерной спектроскопии было показано, что после фотоинициированного переноса электрона в полярных растворителях (ДМФА, ацетонитрил, ДМСО) значительно увеличивается остаточная концентрация ион-радикалов по сравнению с неполярными растворителями (например, бензолом). Высота плато (остаточная концентрация ИРП) в ДМФА в 4-5 раз выше, чем в бензоле [54, 55]. Эксперименты, проведённые на системе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон-1,2 – N,N-диметиланилин, показывают, что при переходе от неполярных растворителей (бензол, толуол) к сильнополярным (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил) наблюдаемая константа скорости фотовосстановления k_H уменьшается примерно в 3.5 раза [38]. Например, переход от бензола (ε_0 = 2.28) к ДМСО (ε_0 = 49.0) приводит к уменьшению k_H с 5.16×10^{-3} c^{-1} до 1.43×10^{-3} c^{-1}. Таким образом, в общем случае с ростом диэлектрической проницаемости среды происходит снижение значения k_H.

Окислительно-восстановительные характеристики реагентов. Существенным влиянием на скорость фотовосстановления обладают окислительно-восстановительные потенциалы реагентов (и акцептора, и донора), которые определяют энергетический барьер реакции. В частности, чем благоприятнее соотношение этих характеристик и соответственно стабильнее ион-радикальная пара, тем ниже барьер для последующего переноса протона. Разность энергии между триплетной ион-радикальной парой и комплексом столкновения можно принять равной свободной энергии переноса электрона ΔG_e, поскольку энергии исходного комплекса и конечной радикальной пары почти не зависят от разновидности заместителей в молекулах донора и акцептора и определяются их общей структурой.

Авторами [48] было показано, что в общем виде k_H экстремально зависит не просто от $E(Q^{\cdot-}/ Q)$, а от величины свободной энергии переноса электрона от молекулы амина на фотовозбужденную молекулу *о*-бензохинона (ΔG_e)(рис.3), при условии, что ΔE_{00}=const, то есть акцептор принадлежит к одной серии соединений, и ΔS_e=const, то есть доноры водорода сходны по строению. Величина ΔG_e рассчитывается по уравнению Рема-Веллера (ур.1):

$$\Delta G_e = - \Delta E_{00} - E(Q^{\cdot-} / Q) + E(AmH/AmH^{\cdot+}) + C \quad \text{(ур. 1)}$$

где ΔE_{00} – энергия триплетного 0→0 перехода низшего возбужденного состояния карбонилсодержащего соединения; $E(Q^{\cdot-} / Q)$ и $E(AmH/AmH^{\cdot+})$ – энергии восстановления акцептора (карбонильного соединения) и окисления донора, за которые принимаются значения электрохимических потенциалов соответственно акцептора и донора; С – константа, зависящая от структуры комплекса с переносом заряда. Известно [56], что при тушении возбужденных состояний хинонов, ароматических кетонов, нитронафталинов и других соединений в присутствии в качестве доноров водорода углеводородов и ароматических аминов численное значение константы С составляет в среднем 0.35 эВ.

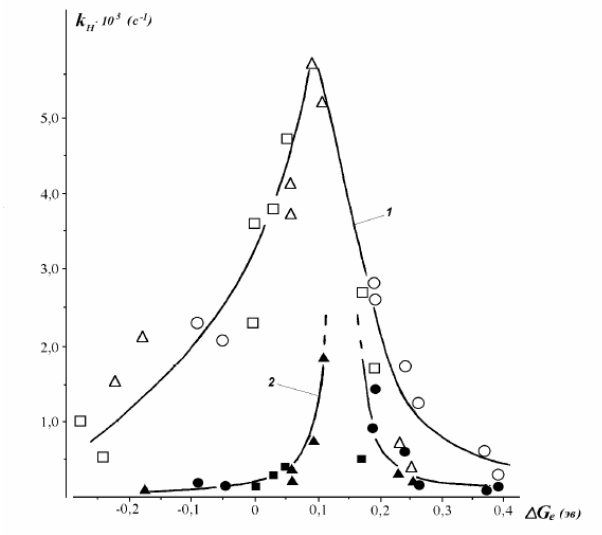


Рисунок 3. Зависимость константы скорости фотовосстановления замещенных 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов-1,2 от свободной энергии переноса электрона в присутствии N,N-диметил-пара-толуидина (квадрат), N,N- диметиланилина (кружок), 4-(N,N-диметиламино)бензальдегида (треугольник) в толуоле (1) и ацетонитриле (2) при 298 К [48].

В соответствии с предложенной моделью [46], если ΔG_e>0, кинетика реакции переноса атома водорода будет определяться стадией переноса электрона, при ΔG_e<0 – скорость определяющей стадией будет стадия переноса протона, что было подтверждено наличием (при ΔG_e<0) и отсутствием (при ΔG_e>0) кинетически-изотопного эффекта [57]. При ΔG_e=0 энергия активации для стадий переноса электрона и протона минимальна, то есть величина k_H – максимальна [41]. Расчет ΔG_e по ур. (1) показывает, что для *о*-бензохинонов подходящими являются доноры со значениями *E*(AmH/AmH$^{\cdot+}$) от +0.56 В до +1.03 В (потенциалы были измерены в ДМФА, относительно нас.к.э.), такие как третичные амины. В результате, изменяя заместители в *о*-бензохиноновом кольце, можно изменять скорость фотовосстановления *о*-хинонов с участием конкретного амина и как следствие управлять фотоинициирующими свойствами системы *о*-хинон/третичный амин.

Длина волны облучения. Как показано выше, *о*-бензохиноны в видимой области имеют две полосы поглощения. В частности, для 3,6-ди-*трет*-бутил-

о-бензохинона - интенсивная S(π→π*) с максимумом около 410 нм (ε = 2400 $M^{-1}см^{-1}$) и низкоинтенсивная полоса, соответствующая запрещённому электронному переходу S(n→π*) с максимумом 598 нм (ε = 60 $М^{-1}см^{-1}$). Было показано [42], что при одинаковой интенсивности излучения (5.0 $мВт/см^2$) наибольшая эффективная константа скорости фотовосстановления (k_H) достигается при облучении LED@395 (45.7×10^{-3} $с^{-1}$) (после @ указан максимум излучения светодиода), что связано с высоким коэффициентом экстинкции на этой длине волны. Однако нормирование k_H на ε (т.е. расчёт «удельной» константы $(k_H)_N = k_H/ε$) показывает, что максимальная эффективность наблюдается при использовании LED@630. Авторы объясняют это тем, что при фотовозбуждении по длинноволновой полосе (n→π*-переход) молекула 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона переходит на уровень, соответствующий синглет-синглетному (0→0) переходу, с которого с высокой эффективностью она переходит в реакционноспособное триплетное T(nπ*) состояние, что и обеспечивает высокую удельную эффективность фотовосстановления.

Устойчивость о-бензохинонов к фотодекарбонилированию в отсутствие доноров водорода. Важно отметить, при облучении *о*-бензохинонов в присутствии донора водорода наблюдаются две конкурирующие фотохимические реакции: фотовосстановление и фотодекарбонилирование. Фотодекарбонилирование является фотохимической внутримолекулярной реакцией и протекает вне зависимости от наличия донора водорода в системе. В результате этой реакции образуются циклопентадиеноны и выделяется монооксид углерода. Механизм предполагает изомеризацию *о*-бензохинона в бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион и его декарбонилирование [58] (сх. 7).

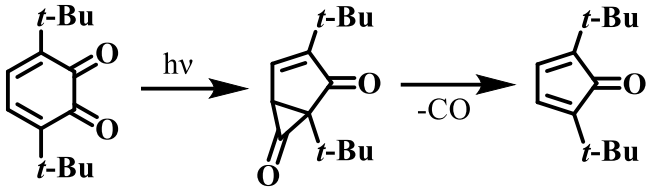


Схема 7

Циклопентадиеноны легко идентифицировать по интенсивному поглощению в видимой области (440–500 нм), что отличает их от бесцветных продуктов восстановления. Данный путь фототрансформации хинонов критично влияет на оптические свойства получаемых фотополимерных материалов.

В работе [42] было показано, что эффективные скорости фотодекарбонилирования (k_D) 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон**а (3.6-Q)** при неизменной мощности излучения 5.0 мВт/см^2 понижаются при переходе к длинноволновому излучению, а именно при переходах LED@395→LED@450→LED@600→LED@630 k_D меняется соответственно 1.75×10^{-3} с$^{-1}$→0.29×10^{-3} с$^{-1}$→0* с$^{-1}$→0* с$^{-1}$, где 0*- изменения концентрации *о*-хинона при облучении раствора в течение часа не зарегистрировано. Следовательно, фотодекарбонилирование **3.6-Q** идёт только при фотовозбуждении хинона по полосе поглощения, соответствующей $S_{\pi\rightarrow\pi^*}$ электронному переходу. В присутствии ДМА (донора водорода) при облучении LED@395 и LED@450 эффективные константы скорости фотодеградации **3.6-Q** составляют 45.7×10^{-3} с$^{-1}$ и 18.9×10^{-3} с$^{-1}$ соответственно, что в 26–65 раз превышает константы скорости фотодекарбонилирования в тех же условиях. Следовательно, вкладом фотодекарбонилирования в суммарную фотодеградацию хинона можно пренебречь, что позволяет приравнять константу скорости фотодеградации **3.6-Q** к константе скорости его фотовосстановления (k_H).

1.2.4. Продукты фотовосстановления *о*-бензохинонов различными донорами водорода.

Под действием УФ и видимого света *о*-бензохиноны в присутствии третичных аминов эффективно фотовосстанавливаются с образованием смеси продуктов: пирокатехина и фенолэфира. Образующийся фенолэфир является неустойчивым и распадается в темновой реакции на пирокатехин и азот-содержащие соединения по нерадикальному механизму. Процесс фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов (замещенных N,N-диметиланилинов) описывается сх. 8.

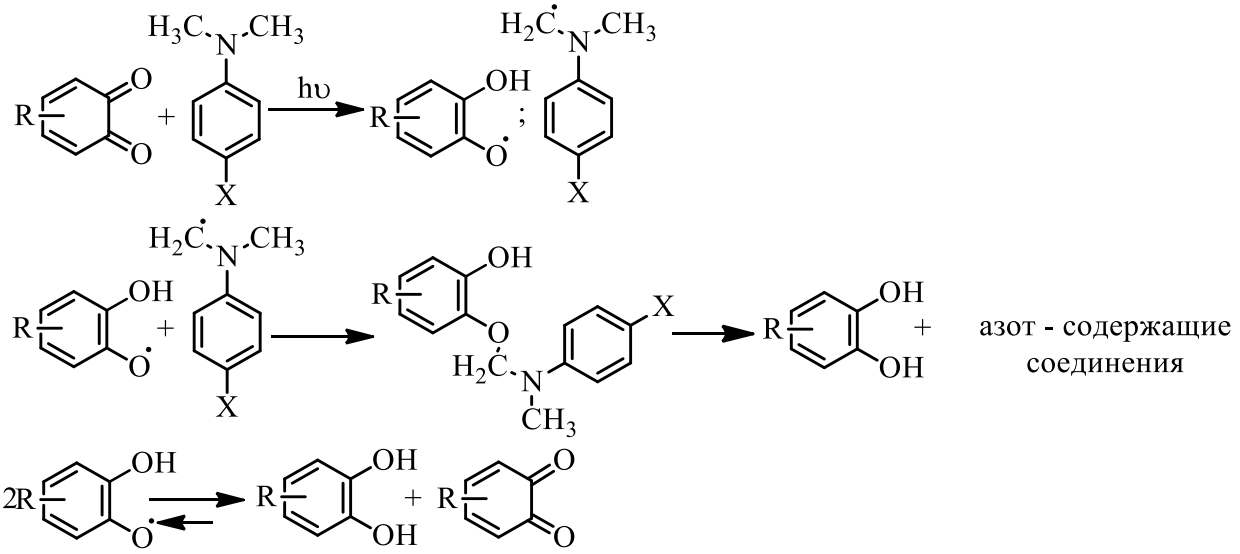


Схема 8. Процесс фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии N,N-диметиланилинов в среде толуола.

Увеличить стабильность фенолэфиров возможно за счет стерических факторов заместителей в молекулах реагентов. При замене одной из *трет*-бутильных групп в 3.6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне на метильную группу величина константы скорости распада (k_P) фенолэфиров уменьшается на два порядка от 3.30×10^{-3} (фенолэфир из 3.6-Q и *п*-Br-DMA) до 2.2×10^{-5} $с^{-1}$ (фенолэфир 3-*трет*-бутил-6-метил-*о*-бензохинона-1,2 и *п*-Br-DMA). В то же время увеличение электроноакцепторных свойств заместителя в хиноновом фрагменте и донорных свойств в аминной части фенолэфира снижает его стабильность [59].

Ранее была предпринята попытка идентификации азотсодержащих продуктов фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в присутствии *n*-Br-DMA. Однако на основании спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и DEPT было установлено лишь, что образуется смесь, предположительно включающая *n*-BrC_6H_4NHMe, *n*-$BrC_6H_4N(Me)CH_2(Me)N$(п-BrC_6H_4) и соединения, содержащие фрагменты $ArN(Me)CH_2Br$ [60].

Диспропорционирование же двух радикалов семихинона приводит к образованию исходного хинона и его пирокатехина. Примечательно, что реакционная способность семихинонов несимметричных хинонов значительно выше: константа скорости для несимметричного хинона 3.5-Q (3.8×10^7 л/(моль×с)) в 16 раз больше, чем у симметричного хинона 3.6-Q (2.3×10^6 л/(моль×с)) [45].

1.3. Стратегии фотополимеризации толстых слоёв

Одна из главных проблем при фотоотверждении толстых образцов фотополимеризующейся композиции - это проникновение света через всю полимеризуемую среду. Это особенно актуально для отверждения наполненных или пигментированных образцов, где фотоинициатор (ФИ) должен работать в четко определенном спектральном окне, что трудно реализуемо. Толщина фотоотверждаемого слоя связана с оптической плотностью, интенсивностью актиничного излучения и временем облучения. По этой причине фотополимеризация редко используется для изготовления массивных бесшовных полимерных объектов. За последние 15 лет было разработано несколько стратегий для оптимального отверждения монолитных толстых образцов посредством фотополимеризации (табл. 1).

• смещение чувствительности фотоинициаторов из УФ-диапазона в видимый/ИК-диапазон и использование композиций с низкой оптической плотностью [61];

• использование фотообесцвечиваемых фотоинициирующих систем (ФИС) [62];

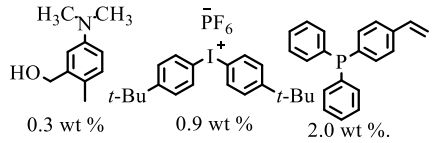
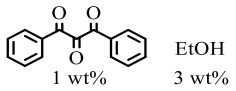
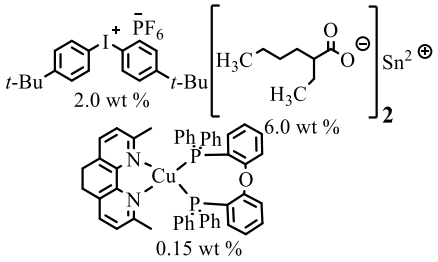
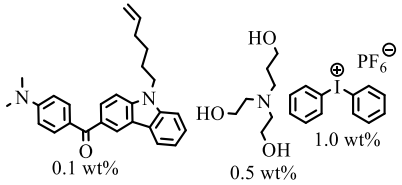
• фотополимеризация с помощью эффекта апконверсии (UP-conversion), индуцированной ближним инфракрасным излучением [63];

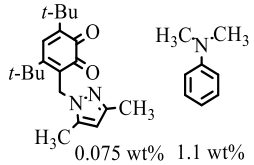
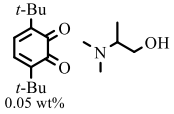
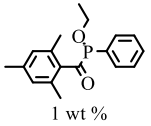
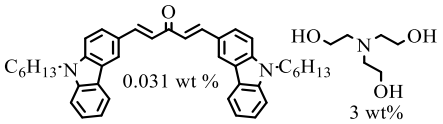
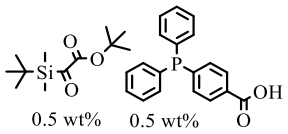
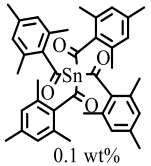
• применение механизмов распространения или диффузии («скрытые частицы», тепло и т. д.) для частичного или полного отверждения за пределами облученных областей [64]

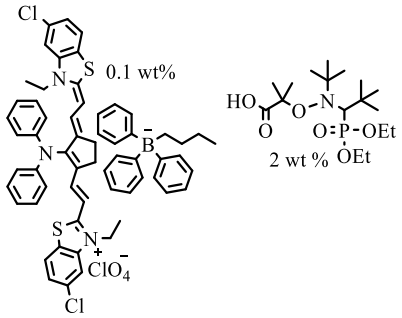
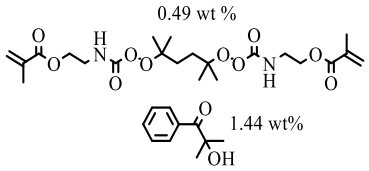
• фотоиндуцированная термическая фронтальная полимеризация[65]

Далее будут рассмотрены избранные стратегии фотополимеризации толстых слоёв ФПК (табл. 1).

Таблица 1. Стратегии получения толстых полимерных слоев с использованием метода фотополимеризации.

Стратегия	Фотоинициирующая система	Тип мономера	Условия	Толщина	Ссылка
Низкая оптическая плотность изначальной ФПК	 0.3 wt % 0.9 wt % 2.0 wt %.	акрилат+диакрилат	LED@405 нм 1.1 Вт/см^2 7 мин	**310 мм**	[66]
	 1 wt% EtOH 3 wt%	диакрилат	LED@365 нм 45 мВт/см^2 5 мин	**30 мм**	[67]
	 2.0 wt % 6.0 wt % 0.15 wt %	диакрилат+акрилат	LED@405 нм 230 мВт /см^2 4 мин	**90 мм**	[68]
	 0.1 wt% 0.5 wt% 1.0 wt%	диакрилат	LED@405 нм 100 мВт /см^2 100 с	**84 мм**	[69]

Фотохимическое обесцвечивание ФПК		диакрилат	LED@600 нм 540 мВт /см^2 30 мин	**460 мм**	[70]
		метакрилат	лампа КГМ-24 светофильтр ЖС-16, λ>500 нм **60 кЛк**	**120 мм**	[71]
		диакрилат	Ртутная лампа 3 мин	**52 мм**	[72]
		диакрилат	LED@460 нм 30 Вт 0.7 мин	**79 мм**	[73]
		диакрилат	LED@455 нм 80 мВт /см^2 1 мин	**6 мм**	[74]
		диакрилат	LED@522 нм 33.5 мВт /см^2 4 мин	**4 мм**	[21]

Фотоиндуцированная термическая фронтальная полимеризация		диакрилат+акрилат	785 нм лазер 2.55 Вт/см^2 10 мин	**19 мм**	[75]
		диакрилат	LED@365 нм 10 мВт /см^2 1.6 мин	**100 мм**	[76]
Использование UP-конверсионных частиц	UCNPs (β-$NaYF_4$:18%Yb, 0.5%Tm), Irgacure 784 (0.9/0.7 wt%)	эпоксиакрилат	980 нм лазер 16.89 Вт/см^2 3 мин	**25.5 мм**	[77]
	UCNPs (β-$NaYF_4$:Yb^{3+} 18%, Tm^{3+}0.3 wt%), Irgacure 784 (0.3/0.5 wt%)	эпоксиакрилат	980 нм лазер 7.4 Вт/см^2 2 мин	**137 мм**	[78]
	UCNPs (β-$NaYF_4$:18%Yb,0.5%Tm), Omnicat 550 (0.4/0.3 wt%)	триакрилат+эпоксиды	980 нм лазер 30.2 Вт/см^2 5 мин	**117 мм**	[79]

X-ray-активированная полимеризация	камфорохинон/метил-β-циклодекстрин, триэтаноламин, HNTs@YF_3:$Tb3^+$ (3/6/5 wt%)	диакрилат	X-ray облучение 30 мА, 40 кВ 20 мин	**20 мм**	[80]

1.3.1. Смещение чувствительности фотоинициаторов из УФ-диапазона в видимый/ИК-диапазон и использование ФИС с низкой оптической плотностью

Хорошо известно, что УФ-излучение оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье человека [81]. Более того, процесс фотополимеризации с использованием УФ-излучения энергозатратен и приводит к выделению озона, что является серьезным недостатком при организации производств [82]. Для решения этих проблем в 1970-х годах были предложены реакции фотополимеризации, инициируемые видимым светом, которые затем были коммерчески применены в стоматологии для пломбирования [83]. Фактически, смещение поглощения фотоинициаторов из УФ-диапазона в сторону видимого света выгодно и с точки зрения увеличения глубины отверждения ФПК. В работе [84] было показано, что проникновение света в полистирольный латекс ограничено в УФ-диапазоне глубиной до 600 мкм, в то время как при 800 нм оно достигает 5 см (рис.4). Это позволяет фотоотверждать толстые образцы такого материала при использовании ИК-излучения (см. рис. 4). Кроме того, фотоны видимого излучения обладают меньшей энергией, чем УФ-фотоны, поэтому для эффективного инициирования полимеризации в этом диапазоне необходимы высокореакционноспособные фотоинициирующие системы.

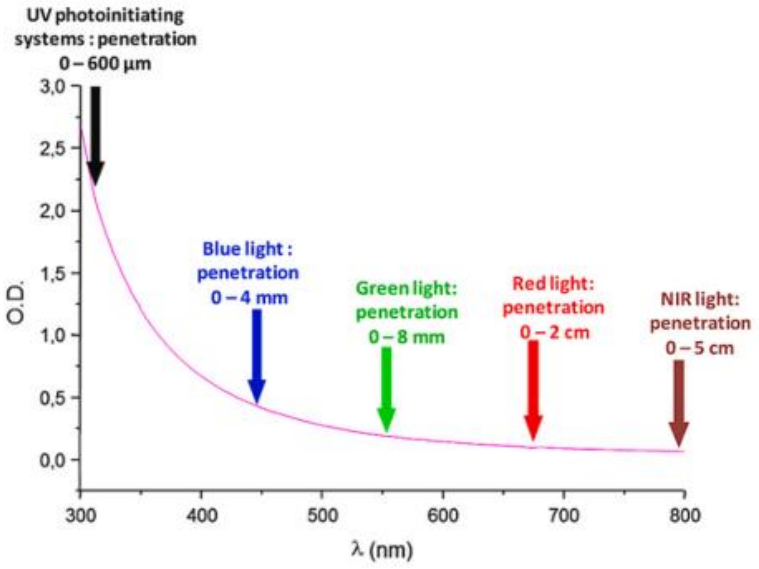


Рисунок 4. Проникновение света в полистирольный латекс со средним диаметром частиц 112 нм [84].

При рассмотрении простой модели Бугера-Ламберта-Бера для проникновения излучения светодиода при λ нм (излучение 100 мВт*см$^{-2}$, узкий спектр излучения) проникновение света можно упростить, используя уравнение (2)[64],

$$I(x) = I(0\ см) \times 10^{-x \times D(\lambda)}\ (ур.2)$$

где I(x) — излучение на расстоянии x (в см) от поверхности; I(0 см) — излучение на поверхности от светодиода при λ нм; и D_λ — оптическая плотность фотополимеризуемой смолы при λ нм (ячейка 1 см). Например, на рис.5, для смолы с $D_{\lambda нм}$=1 при облучении светодиодом LED@λ, интенсивность излучения на расстоянии 2 см (в глубь композиции) составит всего 1.0 мВт×см$^{-2}$, а при $D_{\lambda нм}$=0.1 на расстоянии 10 см интенсивность излучения остается 10.0 мВт×см$^{-2}$ (рис.5). С учетом того, что скорость фотохимических превращений зависит от интенсивности излучения, подобная закономерность свидетельствует о неравномерном протекании процесса в глубине высокопоглощающих композиций.

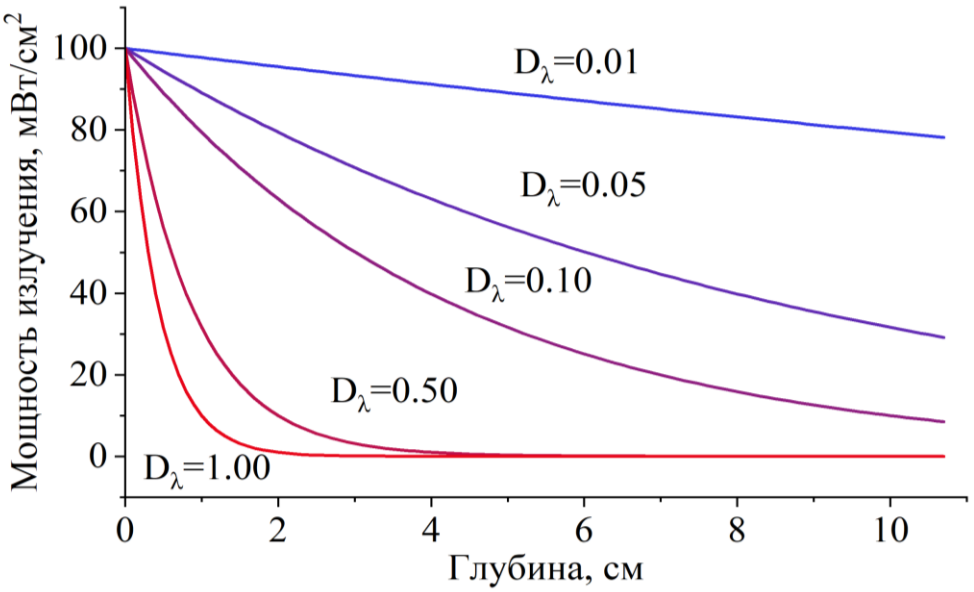


Рисунок 5. Теоретическая зависимость интенсивности проникающего излучения светодиода (длина волны **λ**) от глубины (см) для оптических плотностей при длине волны **λ** нм равных $D_{\lambda\ нм}$=0.01; 0.05; 0.10; 0.50; 1.00.

Для равномерной фотополимеризации толстых образцов оптимальными являются низкая оптическая плотность фотоинициатора и его высокая эффективность на рабочих длинах волн, что исключает необходимость применения высоких концентраций инициатора. Эта стратегия была специально адаптирована для фотополимеризации образцов толщиной 9 см с использованием комплексов переноса заряда (КПЗ) [68]. А также в случаях инициирования 1,3-дифенилпропилтриацетоном (ε=100 $M^{-1}\times cm^{-1}$) облучением 365 нм отверждение достигло 3 см и в системах, описанных в [67]. В 2017 году П. Гарра и др. опубликовали исследование, демонстрирующее, что благодаря низкой оптической плотности поглощающих частиц в сочетании с высокой реакционной способностью фотоинициирующих систем были успешно получены прозрачные полимерные материалы толщиной 31 см (LED@405 нм)[66].

1.3.2. Облучение ФИС светом ближней ИК-области

Для фотополимеризации интересными являются частицы, способные генерировать антистоксовую фотолюминисценцию (UP-частицы) [85]. При воздействии на них излучением с большой длиной волны (например, ИК-излучение, которое обычно показывает лучшее проникновение в ФПК), они переизлучают свет в ближнем ультрафиолетовом или синем диапазоне. Данное излучение поглощается дополнительно присутствующими в системе классическими ФИ, которые и инициируют полимеризацию (сх. 9).

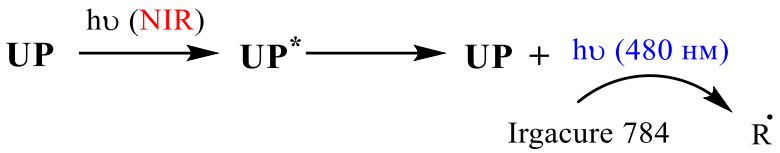


Схема 9

Этот подход был применен в [86], используя в качестве основного источника излучения света NIR-лазер (980 нм, 900 мВт), UP-частицы и Irgacure 784 в качестве фотоинициатора типа I. В результате были получены образцы полимера с наполнителем толщиной до 6 мм. В 2016 году R. Liu с научной группой применили аналогичную стратегию с использованием NIR–лазера (980 нм) высокой мощности при осуществлении тиол-ен-фотополимеризации (8.4 см, освещенность 24.5 Вт/см^2) [87] и фотополимеризации акрилата (13.7 см, освещенность 9.4 Вт/см^2) [78].

1.3.3. Фотохимическое обесцвечивание ФИС.

Во время облучения фотополимеризующейся композиции протекает фотохимическая реакция с участием фотоинициатора. В случае если продукты этой фотореакции поглощают в области отличной от актиничного излучения, происходит изменение спектра поглощения и уменьшение поглощения в области инициирующего излучения. Данный процесс обычно называют фотообесцвечиванием. Обесцвечивание фотоинициатора благоприятствует проникновению света в глубь слоя с минимальными потерями интенсивности

излучения. В 90-х годах моно- и бисфосфиноксиды рассматривались как основной класс фотоинициаторов, пригодный для полимеризации прозрачных, пигментированных, наполненных и армированных стекловолокном акрилатных покрытий. Благодаря способности этих соединений к фотообесцвечиванию, осуществлялось фотоотверждение толстых слоев композиции толщиной ~ 10-15 см под действием высокоэнергетических источников ультрафиолетового излучения [88]. К настоящему времени разработаны и другие классы фотоинициаторов типа I, такие как силилглиоксилаты. Они показали отличные свойства фотообесцвечивания при облучении синим светом. С помощью данных ФИ были получены прозрачные образцы толщиной 6 мм [74].

Различные структуры обладают способностью к фотообесцвечиванию в процессе фотополимеризации, например, замещенные ацилфосфиноксиды[88], push-pull красители ([89]- 5.8 мм, [90]- 13 мм), кумарины ([91] - 20 мм), ацилстаннаны ([21] - 4 мм), силилглиоксилаты ([74] - 6 мм), бензофеноны[29], перилены[36], комплексы железа[92] и другие (толщина отвержденного слоя указана в скобках).

Перспективным классом инициаторов фотообесцвечивания являются соединения, содержащие карбонильные группы. Наиболее распространенными фотоинициаторами этого класса являются нафтохиноны [93], 9,10-фенантренхинон [94] и камфорохинон [95]. В отличие от них, *о*-бензохиноны, хотя и хорошо известны как соединения, чувствительные к видимому свету (400 нм и 600 нм), малоизучены в своей роли фотоинициаторов. Данный факт объясняется тем, что хиноны традиционно рассматриваются как ингибиторы радикальной полимеризации [96], а не как инициаторы радикальных процессов типа Норриша II. Несмотря на это, пара хинон/амин является перспективной эффективной фотоинициирующей системой и в 2020 году позволила провести отверждение чрезвычайно толстых

слоев композиции (толщиной 46 см) с помощью длинноволнового излучения (λ=600 нм) (рис.6) [70].

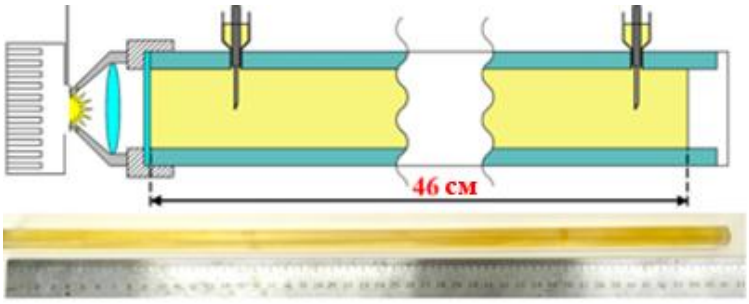


Рисунок 6. Установка для фотополимеризации и фотография полимерного образца (длина 46 см), полученного из фотополимеризующейся смеси ТГМ-3 - бис-ГМА (70/30 мас.%) в присутствии 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((3,5-диметил-1Нпиразол-1-ил)метил)-*о*-бензохинон/ДМА (0.075/1.1 мас.%), облученной светодиодом LED@600 нм (540 мВт/см^2) [70].

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

Как было сказано ранее, *о*-бензохиноны относятся к числу инициаторов типа II. Фотоинициирование полимеризации при их участии реализуется посредством реакций фотовосстановления в присутствии доноров водорода, чаще всего третичных аминов. Промежуточными продуктами реакции фотовосстановления *о*-бензохинонов являются свободные радикалы: феноксильный (QH·) и аминоалкильный радикалы (D·). Последний может инициировать радикальную полимеризацию непредельных соединений, если реакция проводится в среде мономеров (мет)акрилового ряда. Процесс фотополимеризации, инициируемый системой *о*-бензохинон— амин, описывается общей схемой фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии бинарных инициаторов (сх. 10) [33, 97].

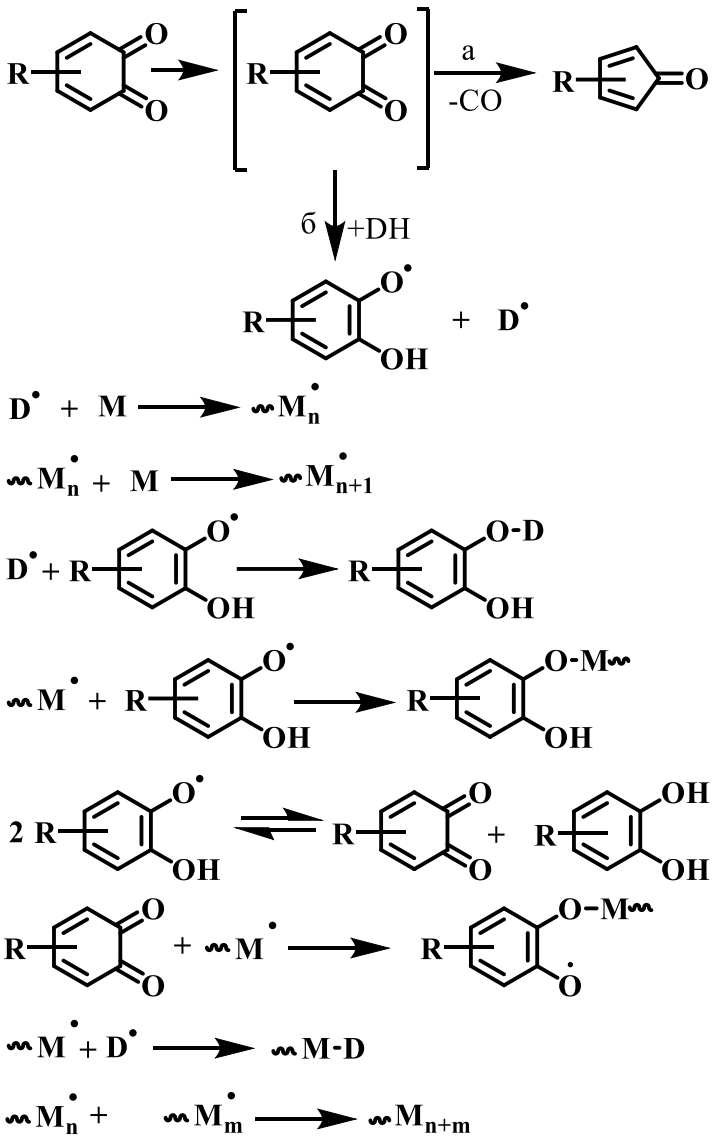


Схема 10

Эффективность фотополимеризации может снижаться за счет конкурирующих процессов. Рекомбинация D· с QH· приводит к образованию фенолэфиров, а диспропорционирование двух QH· - к образованию пирокатехина и исходного *о*-хинона. Причём все рассматриваемые классы соединений, в том числе и о-бензохиноны, могут проявлять ингибирующую активность, перехватывая инициирующий радикал или радикал роста. Радикалы D· и QH· также могут участвовать в обрыве цепи, присоединяясь к макрорадикалам [98]. Таким образом, кинетические характеристики брутто-процесса фотополимеризации с участием *о*-хинонов определяются скоростью фотогенерации инициирующих радикалов, активностью радикала D· в

реакции инициирования полимеризации и ингибирующей способностью *о*-хинона и продуктов его фотовосстановления. При этом в процессе фотооблучения (по мере протекания процесса) соотношение участников реакции изменяется.

Ранее было показано [48], что начальная скорость фотополимеризации W_0 существенно зависит от пространственного окружения карбонильных групп хиноидного кольца, а именно увеличивается с ростом суммы стерических постоянных Чартона (Συ*) заместителей в положениях 3 и 6 хиноидного кольца. При переходе от **Q-1** к **Q-7** (сх. 11, ряд А) W_0 повышается в 5 раз (рассматривалось отверждение ОКМ-2 в присутствии системы хинон/ДМА при облучении лампой КГМ-124).

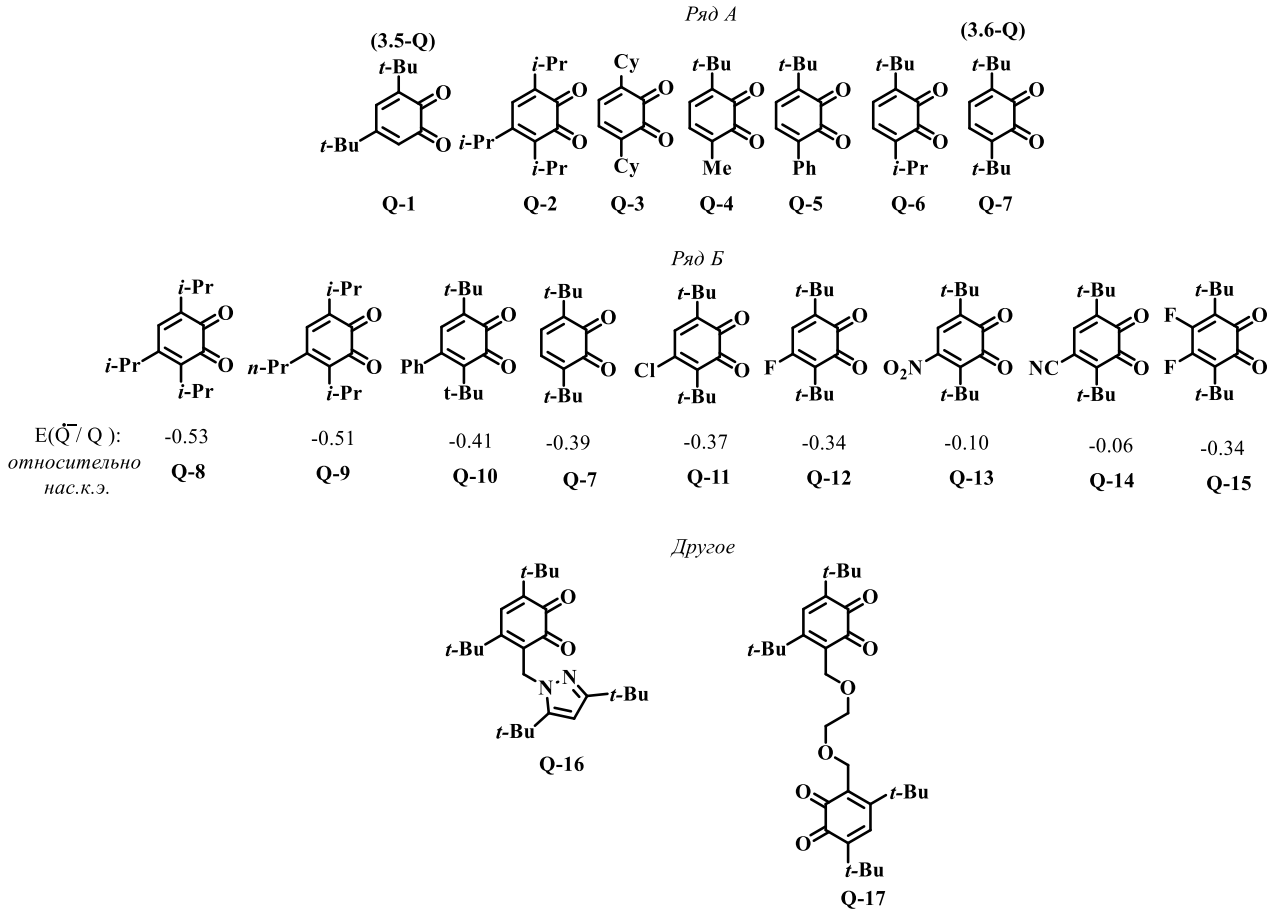


Схема 11

3,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон до сих пор является одним из наиболее эффективных фотоинициаторов хинонового ряда. Исследователи в

попытках повысить его инициирующие способности варьировали red/ox характеристики посредством введения заместителей (NO_2, Cl, F, CN и пр.) в положения 4 и 5. При этом red/ox характеристики изменялись в широком диапазоне от -0.53 В до -0.06 В (потенциалы были измерены в ДМФА, относительно нас.к.э.) (сх. 11, ряд Б). Тем не менее скорость фотополимеризации ОКМ-2 также, как и скорость реакции фотовосстановления хинонов, изменялась экстремально с сохранением **3.6-Q** в качестве одного из лидеров по инициирующим способностям.

Несмотря на превалирование ингибирующих свойств над инициирующими для 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона введение дополнительного заместителя в положение 6 позволяет получить новую группу эффективных фотоинициаторов (например, **Q-16**). Потенциал восстановления для **Q-16** относительно Ag/AgCl/KCl составляет -0.53 В, что крайне близко к **3.6-Q** -0.54 В (в тех же условиях). В случае отверждения ОКМ-2 под действием λ_{max}= 600 нм в присутствии ДМА **Q-16** уступает **3.6-Q** по начальной скорости фотополимеризации всего лишь в 1.5 раза. Однако наличие трёх объемных заместителей предотвращает «паразитные» реакции присоединения нуклеофилов и тем самым значительно повышает устойчивость мономерных композиций на основе тризамещенных хинонов [99]. Закономерно, что переход от **3.5-Q** к соответствующему ему дихинону **Q-17** приводит к повышению максимальной скорости фотополимеризации при отверждении ОКМ-2 в 1.6 раза [100].

Природа амина также существенно влияет на скорость фотополимеризации. Применение триалкиламинов (N,N-диметилизопропиламин, N,N-диметилциклогексиламин) в сочетании с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном приводит к значительному увеличению скорости полимеризации метилметакрилата по сравнению с системой на основе N,N-диметиланилина. Это объясняется пониженной реакционной способностью соответствующего аминоалкильного радикала из-за

делокализации неспаренного электрона на фенильное кольцо. Для диметакрилатов с различной структурой олигоэфирного блока (ТГМ-3, ОКМ-2, МДФ-2) влияние структуры амина выражено менее существенно. В то же время, фотополимеризация диметакрилатов в этих инициирующих системах характеризуется гораздо более высокой скоростью и конверсией (60–90 %), чем для метилметакрилата (10–12 %), что связано с ранним проявлением гель-эффекта в случае олигоэфирметакрилатов [33].

1.5. Синтез пространственно-экранированных *о*-хинонов

о-Бензохиноны (1,2-бензохиноны) представляют собой высокореакционноспособные электрофильные соединения, менее стабильные по сравнению с *пара*-изомерами. Однако их стабилизация возможна за счёт объёмных заместителей (например, вторичных и третичных алкильных групп). Подобные заместители выполняют экранирующую функцию: блокируют карбонильные фрагменты *о*-хинонов и свободные позиции хинонового кольца, предотвращая тем самым нежелательные реакции сочетания. *о*-Хиноны и семихиноны - в отсутствие объемных заместителей демонстрируют высокую реакционную способность. В частности, *о*-хиноны способны участвовать в реакциях Дильса–Альдера (выступая как в роли (гетеро)диена, так и в роли (гетеро)диенофила) [101], а также в нуклеофильном присоединении [102]. Семихиноны, напротив, склонны к процессам С–О- и С–С-сочетания [103]. Именно эти факторы ограничивают число доступных стратегий синтеза *о*-хинонов по сравнению с их *пара*-изомерами. Несмотря на это синтез и изучение свойств *о*-бензохинонов и их восстановленных форм пирокатехинов до сих пор представляет значительный интерес в органической химии. Благодаря своей способности к окислительно-восстановительным превращениям, хиноновые структуры играют важную роль в биологических процессах(например, участвуют в метаболизме дофамина [104]), а также

используются в качестве экстрагентов тяжелых металлов [105], лигандов координационной [106] и супрамолекулярной химии [107], фотоинициаторов и ингибиторов свободно-радикальных процессов [42] и субстратов для построения нанопористых каркасных полимеров[108].

Можно выделить два основных подхода к получению производных пространственно-экранированных *о*-хинонов: 1) функционализация пирокатехина/фенола с последующим окислением до *о*-хинона; 2) функционализация *о*-бензохинона.

1.5.1. Функционализация фенольных соединений с последующим окислением до *о*-хинона

1.5.1.1. Алкилирование незамещенных фенольных соединений

Наиболее универсальным методом получения пространственно-экранированных пирокатехинов или фенолов является алкилирование незамещенных фенольных соединений олефинами (изобутилен, циклогексен, 2,4,4-триметилпент-1-ен и др.) [109, 110], спиртами (*трет*-бутиловый спирт, адамантанол-1, бензгидрол, изопропиловый спирт и др.) [111-114] и галогенпроизводными (2,5-дихлор -2,5-диметилгексан и др.) [115] в присутствии катализаторов кислотного типа - к ним относятся минеральные и органические кислоты, катионообменные смолы, галогениды металлов, алюмосиликаты и т.д. На схеме 12 указаны примеры получения пространственно-экранированных пирокатехинов с различными алкильными заместителями.

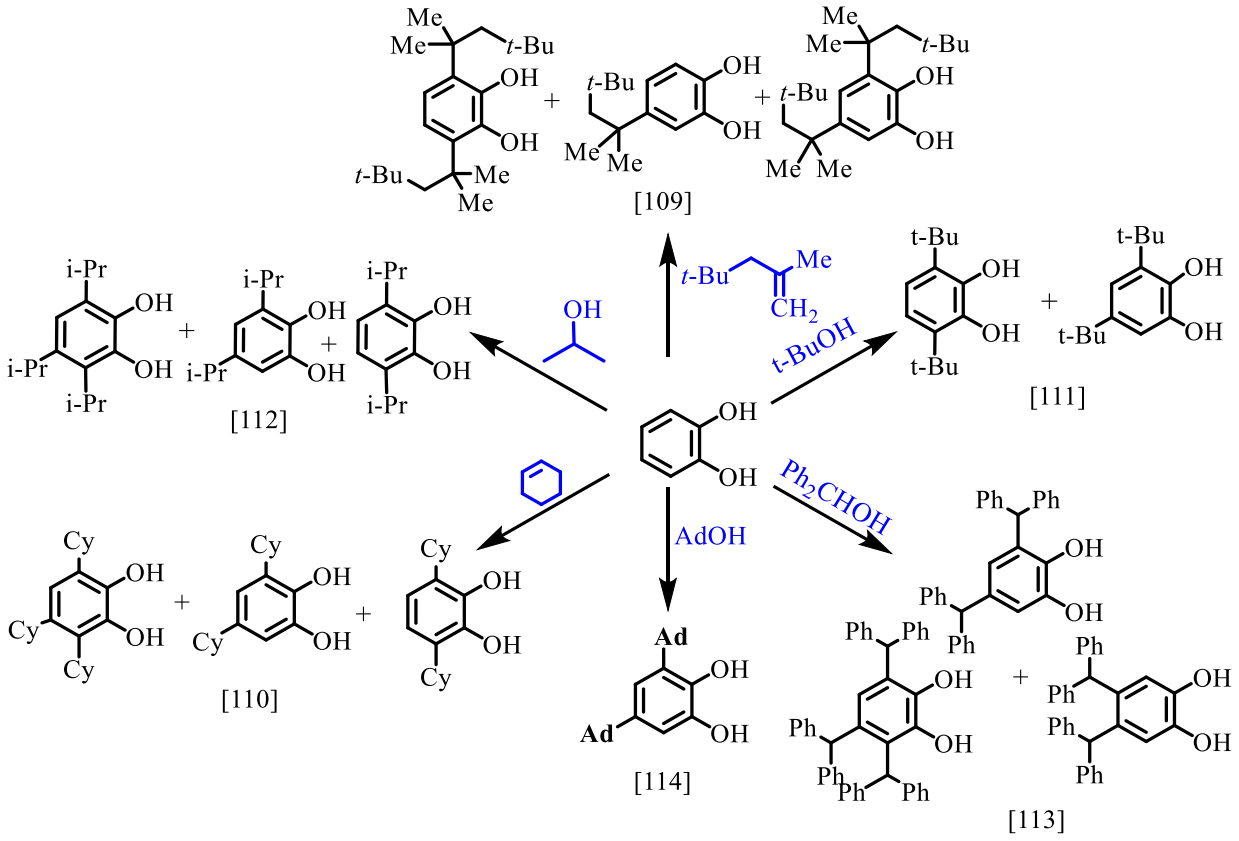


Схема 12

Из литературных данных известно, что стерический фактор вводимых заместителей существенно влияет на конечное соотношение продуктов алкилирования в смеси, а именно 3,5-ди-, 3,6-ди- и 3,4,6-триалкилзамещенных пирокатехинов. В случае вторичных заместителей, таких как *изо*-пропильные и циклогексильные группы, алкилирование в избытке агента (1:2.5) в присутствии $HClO_4$ превалирует в положения 3,5- (60 %), в то время как 3,6- и 3,4,6-триалкилзамещеные производные образуются в равных количествах (по 20 %). При использовании бензгидрола в качестве алкилирующего агента, обладающего б*о*льшим стерическим объемом в качестве заместителя, образуется 4,5-дизамещенный продукт с выходом >50%, 3,5-ди- и 3,4,6-тризамещенные производные образуются в меньшем количестве, а симметричный 3,6-дизамещенный продукт не наблюдается вовсе.

Как было сказано ранее, введение объемных заместителей стабилизирует *о*-бензохиноны за счет экранирования карбонильных групп. Однако вторичные алкильные заместители, обладая подвижным атомом

водорода, могут сами становиться реакционными центрами, облегчая образование относительно устойчивых *о*- и *п*- хинонметидных форм (сх. 13) и понижая устойчивость соединений при хранении [116].

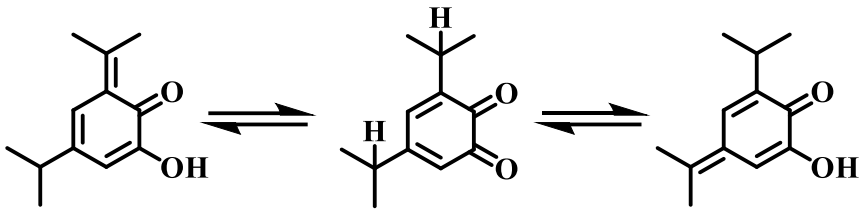


Схема 13

В случае третичных заместителей, например, *трет*-бутильной группы, подобная реакционная способность отсутствует. Пирокатехины с третичными заместителями, как правило, синтезируют алкилированием исходного пирокатехина с применением кислотных катализаторов. Согласно данным, представленным в работе [117], использование серной кислоты в качестве катализатора и бензола в качестве растворителя при алкилировании пирокатехина *t*-BuOH позволяет достичь выхода 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина до 90 %. В работе [118] установили возможность селективного синтеза изомера с заместителями в 3- и 6-положениях в присутствии изобутилена и бис-катехолата титана в качестве катализатора, где выход 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина достигал 91%. В тех же условиях было получено 3,6-ди-*трет*-октильное производное *о*-хинона из соответствующего пирокатехина (выход менее 15%).

Среди третичных заместителей стоит отметить пространственно-экранированные биспирокатехины с двумя *трет*-алкильными заместителями в положениях 4 и 5. К их числу можно отнести как биспирокатехин А, содержащий спироциклический фрагмент (сх. 14, соед. А), так и производное триптицена (сх. 14, соед. Б). Соединение А (сх. 14) может быть получено из ацетона и пирокатехина с хорошим выходом 92 % [119], в то время как производные триптицена образуются в ходе модификации производных антрацена [120]. Благодаря жесткой каркасной структуре данные

биспирокатехины нашли применение в качестве исходного продукта для получения микропористых полимерных материалов.

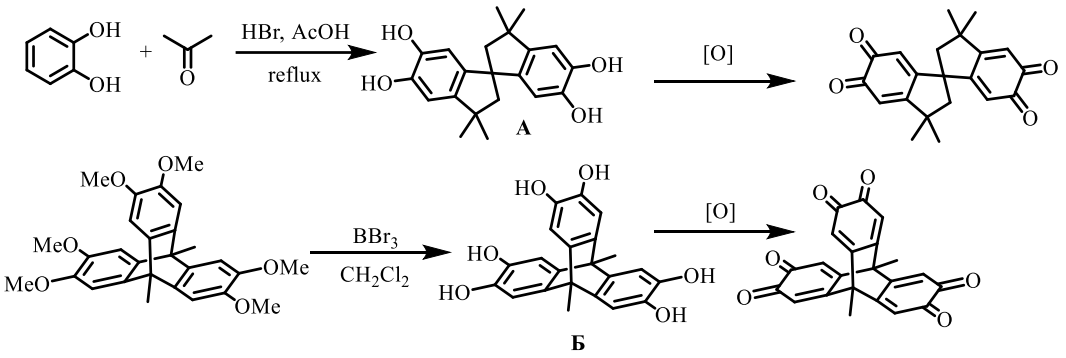


Схема 14.

Другим 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенным хиноном является хинон с 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильным заместителем. Так, в 1987 году был получен *о*-бензохинон (**В**) с заместителем схожей циклической структуры из соответствующего фенола окислением солью Фреми [121]. Исходный фенол синтезируется путём прямого алкилирования незамещенного фенола 2,5-диметил-2,5-дихлоргексаном с кислотой Льюиса. В 2020 году был опубликован протокол мультиграмового синтеза 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафтален-2,3-диола (**Г**) из пирокатехина (сх. 15) [122]. Окисление Г также приводит к получению хинона **В**.

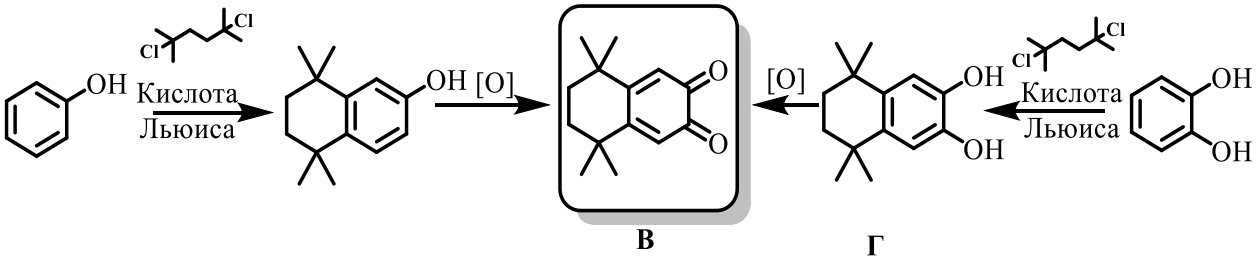


Схема 15

Интересно, что кипячение родственного соединения Д (сх. 16) в HBr в AcOH приводит не только к снятию метильной защитной группы с гидроксильных групп, но и к изомеризации алкильного фрагмента с образованием более стабильного изомера 3,4-замещенного (**Е**) из 4,5-замещенного. Предполагаемый авторами из ИМХ РАН механизм представлен

на сх. 16 и включает стадию *ипсо*-замещения третичного заместителя с последующим алкилированием незамещенного положения 6 пирокатехинового фрагмента [123].

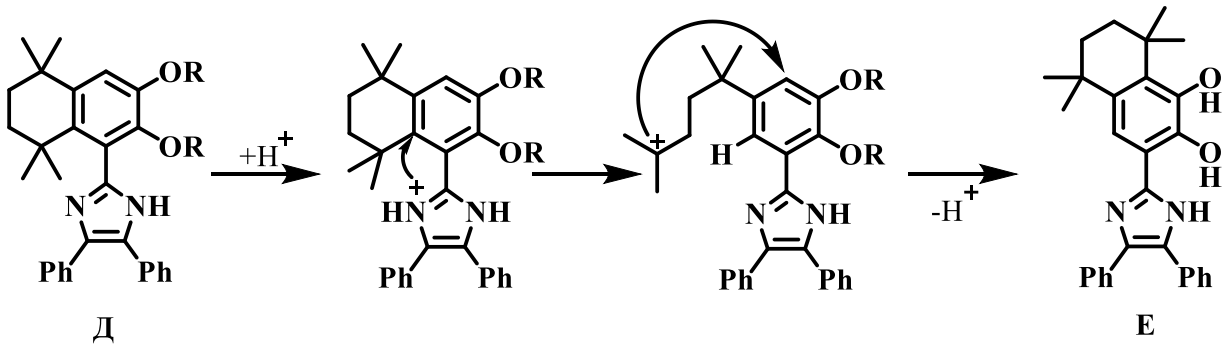


Схема 16

1.5.1.2. Алкилирование фенольных соединений через восстановление пространственно-экранированного катехолэфира.

Ранее в ИМХ РАН была разработана концепция получения три-замещенных *о*-хинонов из 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида (теперь универсального прекурсора для полифункциональных пространственно-экранированных пирокатехинов). Восстановление бензальдегида **Ё** с помощью $NaBH_4$ в метаноле с последующей обработкой серной кислотой приводит к обесцвечиванию реакционной смеси и образованию 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-пирокатехина **Ж** [124] (сх. 17).

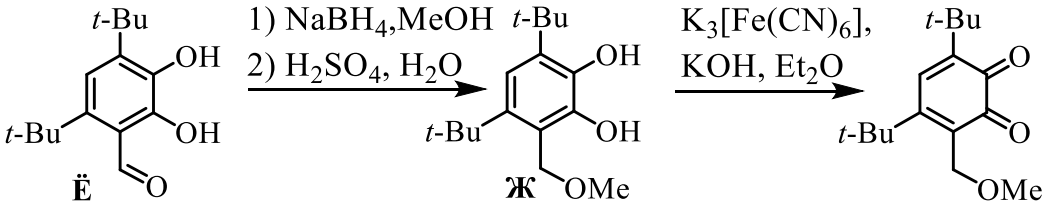


Схема 17

Стоит отметить, что из пирокатехина **Ж** при умеренном нагревании и/или в присутствии кислоты генерируется катион **Ж'** (протонированная форма соответствующего *о*-хинонметида), который может выступать либо в роли гетеродиена, либо в роли мягкого алкилирующего агента.

Взаимодействие его с O- [125], N- [126], S- [127], C- [128] нуклеофилами расширяет ряд стерически затрудненных функционализированных пирокатехинов/*о*-хинонов и позволяет варьировать их редокс-свойства. Более того, в отличие от традиционных методов получения данный способ позволяет синтезировать новые пирокатехины и *о*-хиноны без использования защитных групп. На сх. 18 приведен синтез разнообразных CH_2X-замещенных пирокатехинов, демонстрирующих высокую антирадикальную активность.

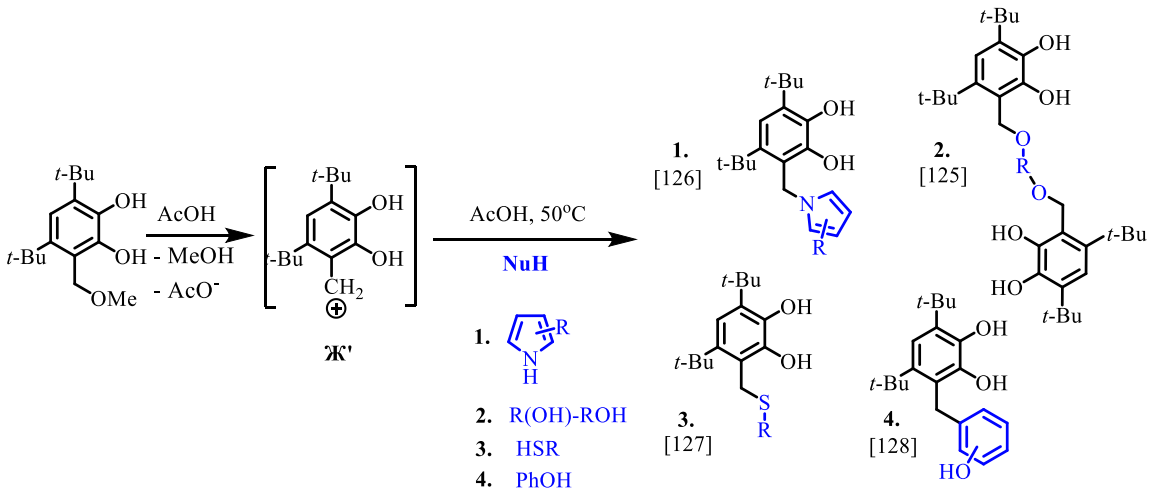


Схема 18

Аналогичный подход был распространен и для функционализации малодоступного *о*-бензохинона 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диона (сх. 19) [122].

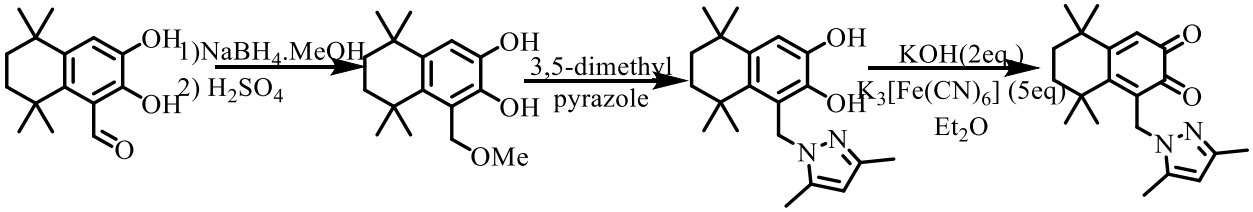


Схема 19

Таким образом, данный метод является эффективным способом синтеза тризамещённых алкильных производных пирокатехинов и соответствующих им хинонов.

1.5.1.3. Окисление пирокатехинов и фенолов.

Наиболее распространенный и простой метод синтеза *о*-бензохинонов – окисление одно- и двухатомных фенолов. Для этого процесса используются различные окислительные системы, такие как диоксид селена, соединения Ce(IV), реагенты Pb(IV), соль Фреми и т. д (сх. 20) [129-136].

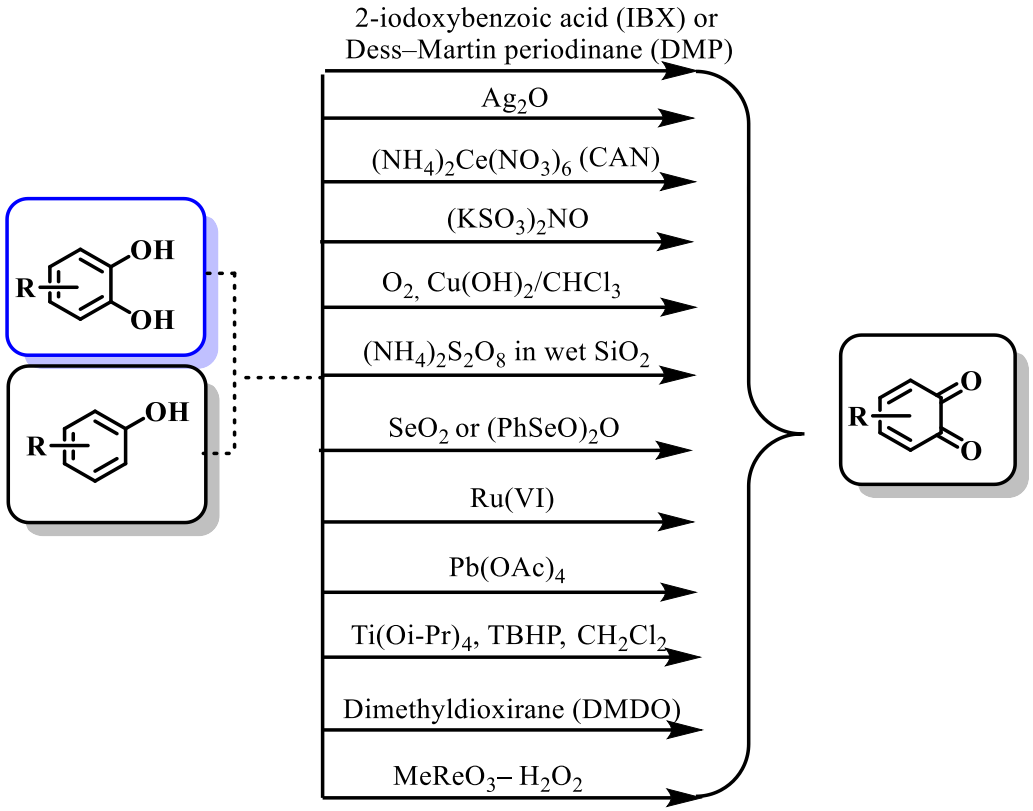


Схема 20

Важно заметить, что в случае окисления фенолов предпочтительным продуктом реакции являются *п*-хиноны, в связи с чем для достижения *о*-селективности необходимо блокировать либо пара положение заместителем, либо использовать реагенты с заложенной в них *о*-направляющей способностью. Высокая же реакционная способность *о*-хинонов делает их склонными к деградации и, следовательно, несовместимыми с жесткими условиями реакции, требуемыми для многих окислителей.

Появление IBX-окисления заметно расширило возможности синтеза, впервые позволив осуществлять прямое и высокоселективное превращение

незаблокированных фенолов в *о*-хиноны без предварительной функционализации *пара*-положения. В последующие годы этот метод был использован в нескольких комплексных синтезах, включая аифанол [137] и бразилин [138]. Механизм внутримолекулярного переноса кислорода, лежащий в основе IBX-окисления (сх. 21), принципиально отличается от межмолекулярных процессов, характерных для соли Фреми, CAN, DMDO, $(PhSeO)_2O$, Ru(IV) и $MeReO_3$– H_2O_2.

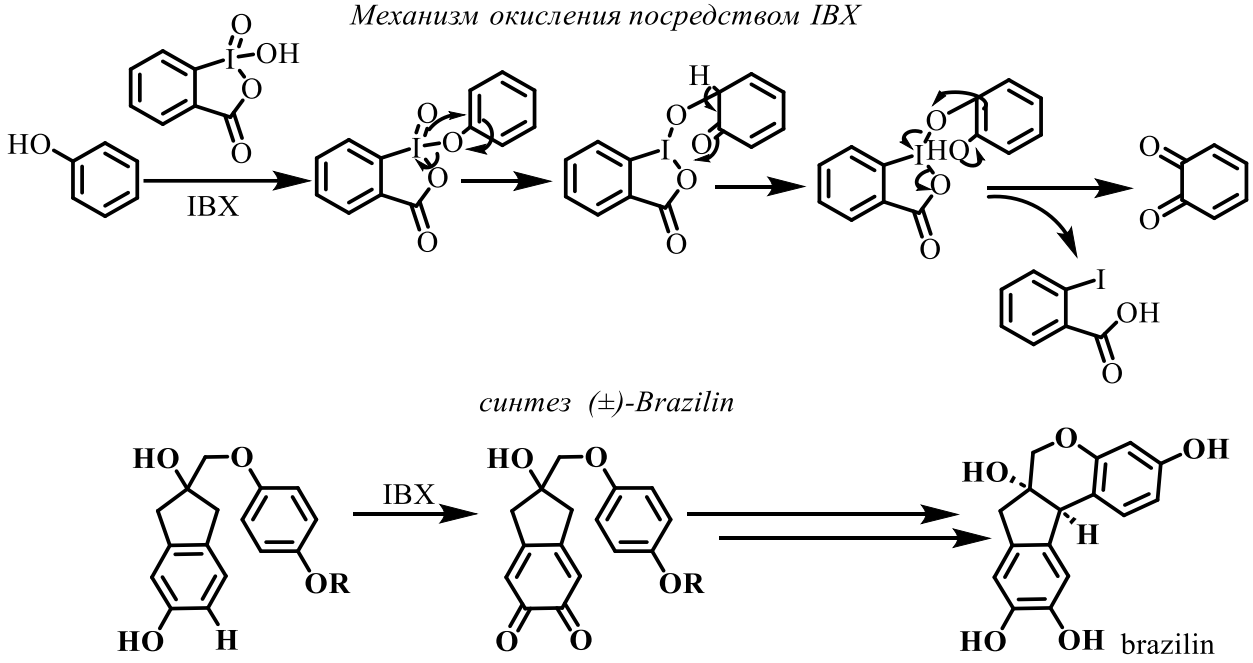


Схема 21

В результате, к настоящему моменту разработан широкий спектр методов введения вторичных и третичных алкильных групп в структуру пирокатехинов и фенолов. Подбор оптимальных условий алкилирования позволяет получать нужные субстраты, которые затем подвергаются окислению до целевых *о*-хинонов. При этом выбор окислителя зависит от структуры и наличия функциональных групп в фенольном соединении.

1.5.2. Функционализация *о*-бензохинонов.

о-Бензохиноны, обладая выраженной электронно-дефицитностью и высокой реакционной способностью, служат универсальными строительными блоками для дальнейших химических превращений.

Наличие двух объёмных *трет*-бутильных групп в **3.5-Q** и **3.6-Q** препятствует их димеризации. Если же заместитель в положении 6 хинонового кольца менее громоздкий (*i*-Pr, Et, Me и т. п.), то *о*-бензохиноны склонны к самоконденсации, приводящей к соединениям бифениленового ряда [139]. Димеризации подвержен и 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, реагирующий через хинонметидную форму. В кислой среде из него с выходом 82% получается пирокатехино-хинон [140] (сх. 22).

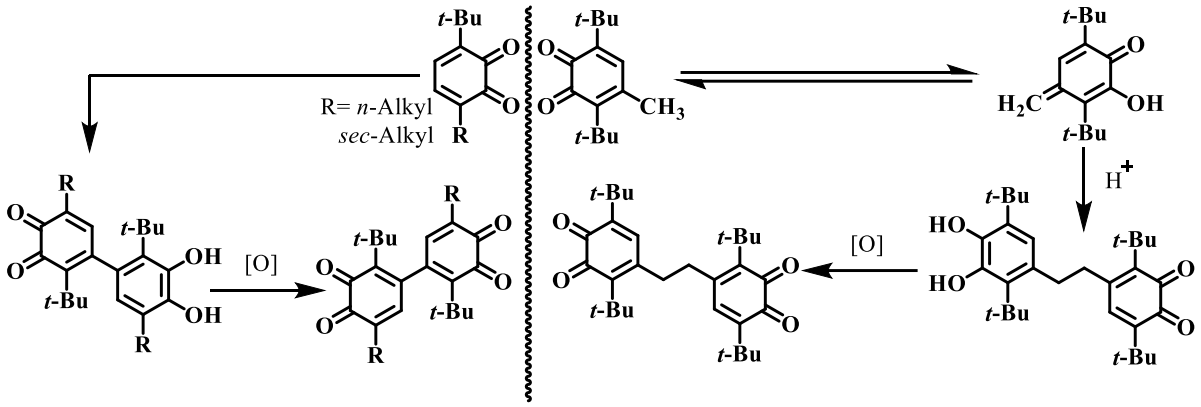


Схема 22

Кроме димеризации, существенное расширение спектра производных пространственно-экранированных *о*-бензохинонов достигается реакциями с нуклеофильными реагентами, среди которых можно выделить различные спирты, первичные и вторичные амины, а также тиолы. Отметим, что применение дифункциональных нуклеофилов, таких как, диамины или дитиолы, приводит как к биспирокатехинам или бис-*о*-бензохинонам, так и продуктам моноприсоединения (сх. 23) [141]. Однако взаимодействие этиленгликоля и пропандиола-1,3 с **3.6-Q** не приводит к получению бис-*о*-бензохинона, а единственными продуктами являются 4,5-ди-алкоки-замещенные *о*-бензохиноны [142].

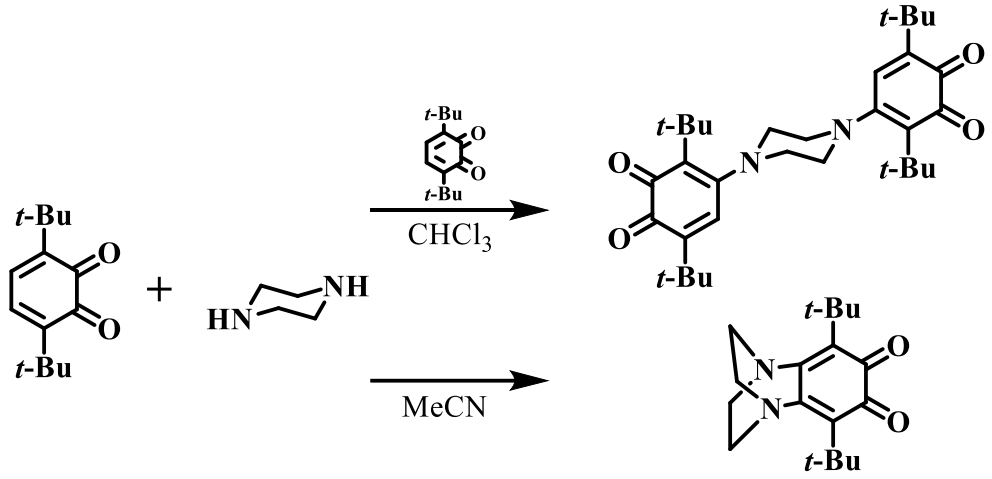


Схема 23

Не менее значимым направлением является реакция нуклеофильного замещения атомов галогенов, предварительно введённых в структуру бензохинона. Данный подход позволяет селективно вводить нужные функциональные фрагменты даже в условиях существенного стерического экранирования. Для получения функционализированных производных исходным реагентом может быть 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон, в котором атом хлора эффективно замещается нуклеофилом при комнатной температуре в реакциях с дитиокарбоксилатами, дитиокарбаматами и дифенолами (сх. 24)[143-145].

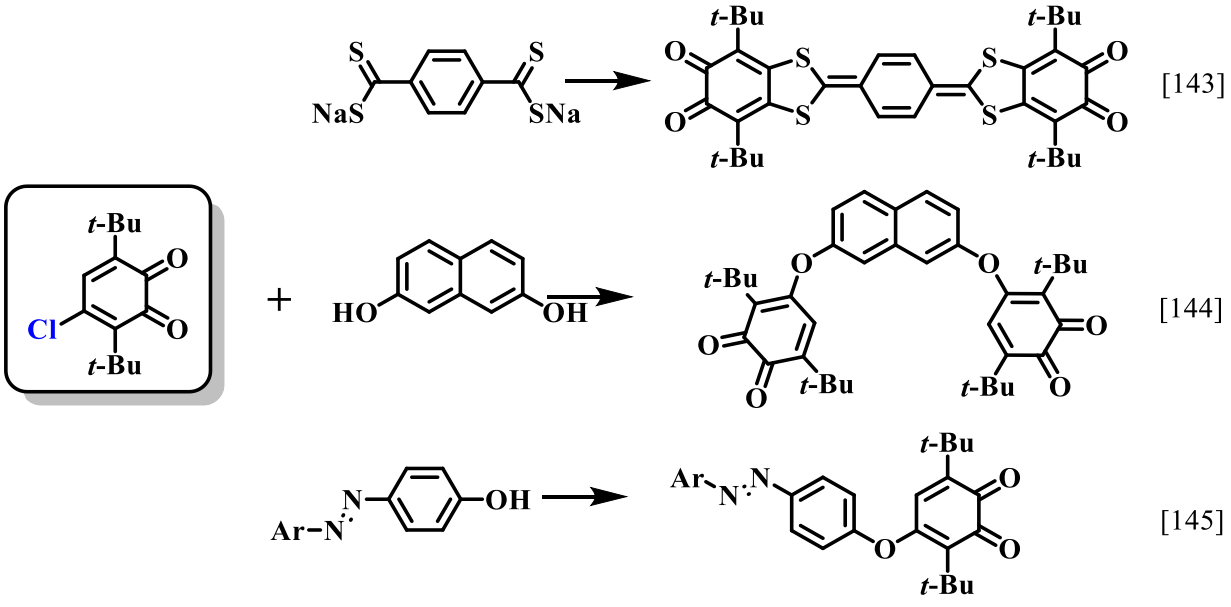


Схема 24

1.6. Заключение

Из вышесказанного следует, что существенным ограничением фотополимеризации к настоящему моменту является малая глубина отверждения мономеров из-за интенсивного поглощения и рассеяния излучения в композициях. Одним из перспективных решений проблемы выступает применение фотоинициаторов, активных в видимом диапазоне света и, соответственно, на больших толщинах, чем УФ-инициаторы. Данные последних лет демонстрируют, что система *о*-хинон/третичный амин открывает новые возможности для развития фотополимеризации толстых слоев за счет высокой чувствительности к излучению $\lambda>500$нм. Основные достижения в этой области связаны с углубленным пониманием механизмов фотовосстановления, развитием методик синтеза функционализированных производных *о*-бензохинонов и методов исследования процесса фотополимеризации. Данные обзора подчеркивают, что внедрение в хиноидный остов объемных алкильных заместителей вблизи карбонильных групп планомерно обеспечивает повышение стабильности *о*-хинонов и их эффективности в качестве фотоинициаторов. Следует отметить, что три вторичных заместителя (3,4,6-) обладают меньшим положительным эффектом, чем два третичных в положениях 3,6-. Переход от ди- к три-*трет*-алкилзамещенным является привлекательным направлением повышения эффективности хинонов в качестве фотоинициаторов. Однако три-*трет*-алкил-замещенные *о*-хиноны до данного исследования не были известны, а их потенциал в качестве фотоинициаторов не реализован.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Синтез пространственно-экранированных *о*-бензохинонов.

Как отмечено ранее, экранирование карбонильных групп *о*-хинона объёмными алкильными заместителями блокирует атаку радикалов по C=O, препятствуя протеканию побочных реакций, и снижает реакционную способность *о*-хинона в темновых реакциях. Следствием являются рост эффективности инициирования и повышение стабильности композиций, в том числе в присутствии добавок (спиртов). Соответственно, введение трёх третичных алкильных заместителей в *о*-бензохиноновое ядро должно благоприятно сказаться на их фотоинициирующей способности.

Из двух возможных для трёх заместителей вариантов замещения — 3,4,5- и 3,4,6- — последний обеспечивает необходимое экранирование обеих карбонильных групп. Это требует размещения двух третичных заместителей в соседних положениях (3,4-положения), что для простейших третичных групп невозможно из-за стерических препятствий; ограничение снимается при использовании аннелированного 1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталинового фрагмента, в котором два третичных центра связаны полиметиленовым мостиком. Третий заместитель вводится в положение 6, и варьирование его объёма позволяет направленно изменять степень экранирования. Таким образом, **целевыми соединениями** являются 3-**R(алкил)**-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дионы, которые можно рассматривать как 3,4,6-триалкилзамещенные *о*-бензохиноны (сх.25).

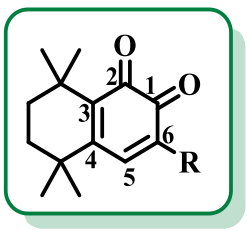


Схема 25

Ранее триалкилзамещённые *о*-хиноны, содержащие три вторичных алкильных заместителя, получали окислением соответствующих пирокатехинов, синтезированных исчерпывающим алкилированием пирокатехина вторичными спиртами, что невозможно в случае третичных спиртов. Получить целевую структуру можно было бы при алкилировании 3-*трет*-алкилзамещенного пирокатехина, однако данные соединения не являются доступными: при алкилировании пирокатехина третичными спиртами (*трет*-бутанол, *трет*-пентанол, 1-адамантанол) преобладающими продуктами являются 4-замещённые пирокатехины. В то же время использование 2,5-дихлор-2,5-диметилгексана в качестве алкилирующего агента в реакции с пирокатехином приводит к 4,5-присоединению, вместо желаемого 3,4-замещенного пирокатехина.

С другой стороны, использование фенола в качестве стартового соединения и его алкилирование 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном обеспечивает селективное введение третичных алкильных групп в 3- и 4-положения ароматического кольца. Дополнительное алкилирование должно протекать селективно в положение 6 фенола и приводить к получению триалкилзамещенных фенолов, окисление которых должно приводить к получению целевых *о*-хинонов. При этом на стадии алкилирования можно варьировать объем и природу алкильных заместителей, что открывает возможности управления свойствами фенолов и образующихся *о*-бензохинонов.

Данная методология получения тризамещенных *о*-хинонов была нами реализована. На первой стадии (сх. 26) был синтезирован 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (**1а**) - стартовое соединение для синтеза ряда 3-*трет*-алкил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дионов. Он был получен в мультиграммовых количествах (20 г) алкилированием по Фриделю-Крафтсу фенола 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в хлористом метилене с использованием $AlBr_3$ с выходом 97%. Далее, взаимодействие

фенола **1a** с третичными/вторичными спиртами (*трет*-бутиловый спирт, *трет*-пентиловый спирт, адамантанол-1, изопропиловый спирт) или с алкеном (циклогексеном) в среде сильных кислот привело к получению триалкилзамещенных фенолов - продуктов алкилирования в положение 6 фенольного фрагмента. Селективность алкилирования обусловлена следующими факторами: OH-группа является ориентантом I рода и атака электрофила должна быть направлена в положения 2 и 6 фенольного фрагмента, однако атака в положение 2 затруднена наличием третичного заместителя в положении 3. Фенолы с первичными заместителями в положении 6 -Me (**2a**) и -Et (**3a**) были синтезированы путем алкилирования по Фриделю-Крафтсу 2-метилфенола и 2-этилфенола соответственно с количественными выходами. Все полученные фенолы представляют собой твердые вещества белого цвета, хорошо растворимые в гексане, диэтиловом эфире, хлороформе. Выходы фенолов составили 96%, 95%, 80%, 43%, 70%, 40%, 78% соответственно для **2a**, **3a**, **4a** (R=*i*-Pr), **5a** (R=Cy), **6a** (R=*t*-Bu), **7a** (R=*t*-Pent), **8a** (R=Ad).

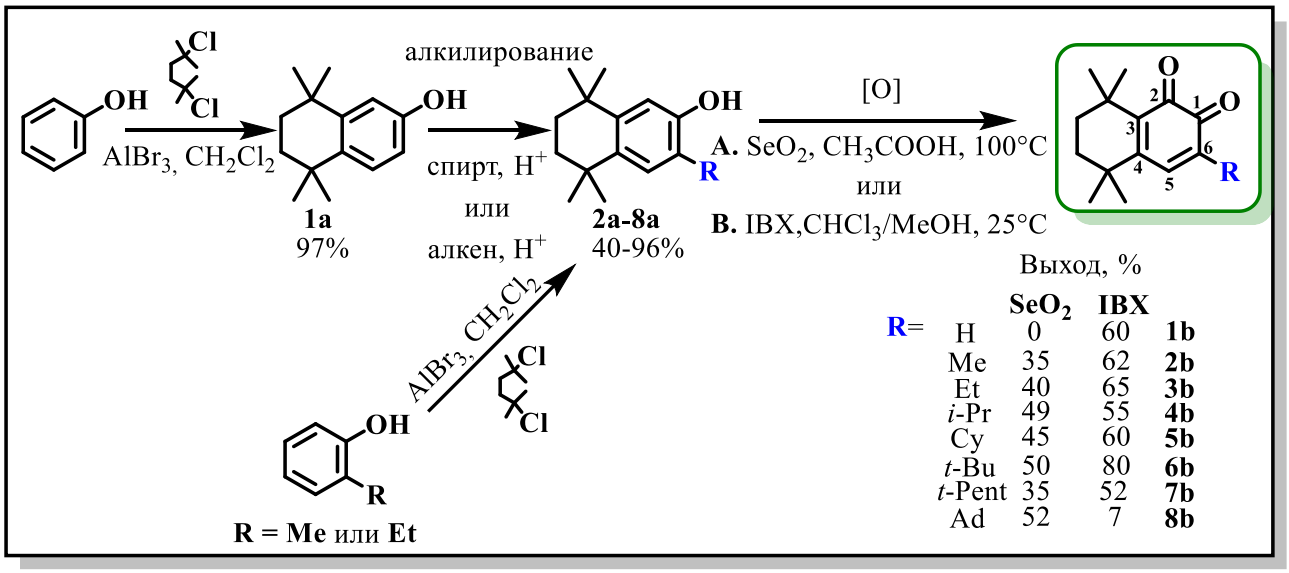


Схема 26

При окислении 2,4,5-замещенных фенолов посредством $NaClO_2$, H_2O_2, $K_3[Fe(CN)_6]$, соответствующие *о*-хиноны были зафиксированы или в следовых

количествах, или не замечены вовсе. Использование SeO_2 в уксусной кислоте позволяет получить целевые соединения. Окисление соответствующих фенолов проводилось в уксусной кислоте при нагревании вплоть до 100ºС в течение 16 часов. Мольное соотношение фенол:SeO_2 влияло на выход реакции. При увеличении количества SeO_2 с 1 до 5 экв. при окислении **2a**, **4a**, **6a** выход реакции возрастает в 2 раза. Добавление бензола по окончании реакции в реакционную смесь приводило к осаждению SeO_2, что облегчало процесс выделения целевого продукта. Следует учитывать, что, как и многие другие соединения селена, оксид селена (IV) токсичен, а при контакте с кожей способен вызывать резкую боль и онемение [146]. Поиск более экологически безопасных окислителей дал следующий результат. Окисление с использованием реагента с гипервалентным йодом *2*-йодоксибензойной кислоты (IBX) привело к образованию триалкилзамещенных *о*-бензохинонов со стабильными выходами более 50% (препаративные выходы указаны на сх. 26) при протекании реакции на воздухе при комнатной температуре в течение 1 часа. В отличие от ранее применявшейся соли Фреми для окисления фенола **1a** [121], протекающего селективно с образованием соединения **1b'**, использование IBX приводит к смеси **1b'** и **1b** региоизомеров в соотношении 4:6 (сх. 27). Соединение **1b**, является родоначальной структурой 3,4-ди-*трет*-алкилзамещенных *о*-хинонов - гомологического ряда 3-**R**-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафтален-1,2-дионов.

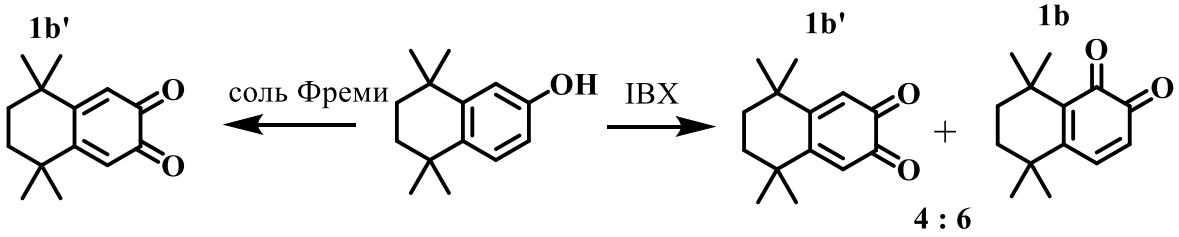


Схема 27

В ходе оптимизации условий реакции окисления фенолов с помощью IBX наибольшая конверсия фенола в *о*-хинон наблюдается при использовании

смеси растворителей $CHCl_3$/MeOH (3:2). Варьирование температурного режима реакции от -25°C до 50°C существенно не влияло на выход реакции (табл.2).

Таблица 2. Влияние природы растворителя и температуры на выход **6b** при окислении **6a** 1.1 моль-экв IBX в течение 1 часа. Выходы указаны по данным ^{1}H ЯМР.

Условия реакции	Выход реакции
CH_2Cl_2, rt	5%
$CHCl_3$, rt	5%
$CHCl_3$/MeOH (3:2), rt	87%
$CHCl_3$/MeOH(1:3), rt	61%
$CHCl_3$/MeOH(1:5), rt	56%
$CHCl_3$/MeOH(3:2), -25°C	60%
$CHCl_3$/MeOH (3:2), 50°C	55%
$CHCl_3$/t-BuOH(3:2), rt	10%
DMCO, rt	45%
MeOH, rt	35%
CH_3CN, rt	0%

С целью изучения селективности окисления **4a** *о*-йодоксибензойной кислотой реакцию проводили в ЯМР-ампуле в среде дейтерированных растворителей $CDCl_3$/CD_3OH.

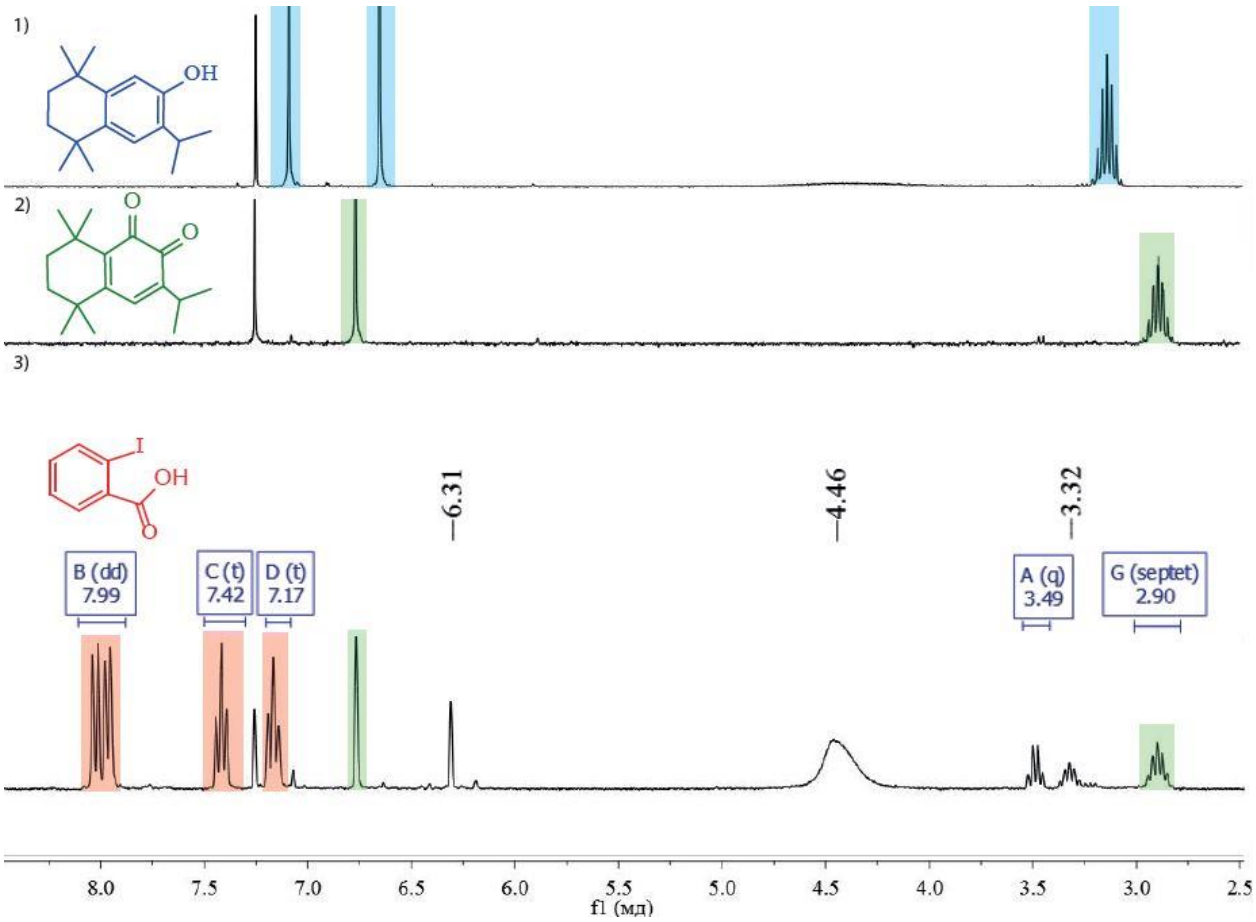
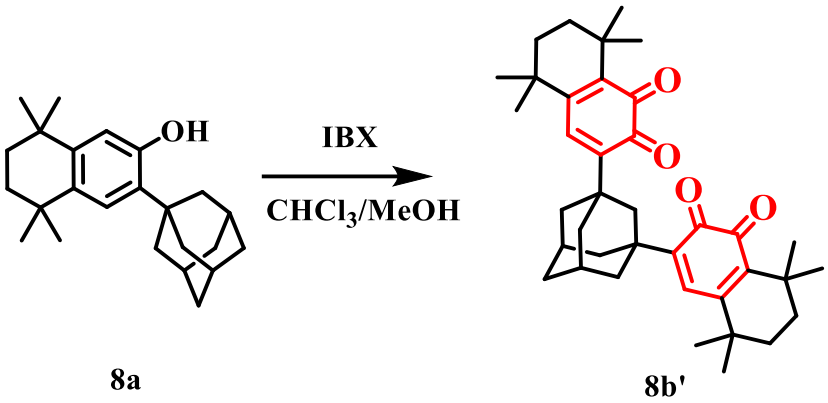


Рисунок 7. ^{1}H ЯМР спектры в $CDCl_3$: 1) **4a** 2) **4b** 3) раствор **4a** с 2-йодоксибензойной кислотой через 15 минут после смешения.

Из рис. 7(3) видно, что конверсия фенола **4a** в результате реакции составляет 100%; продуктами реакции являются *о*-бензохинон **4b** (65%), вода и неидентифицированное вещество (35%), имеющее в ЯМР-спектре сигнал в виде квадруплета при 3.49 м.д., и синглета при 6.31 м.д.. Пики в области более 7 м.д., выделенные красным, относятся к восстановленной форме 2-йодокисибензойной кислоты, а именно 2-йодбензойной кислоте, которую при выделении продукта достаточно просто вывести из реакционной смеси добавлением карбоната калия.

Интересно, что при окислении **8a** в указанных условиях с использованием IBX в качестве окислителя вместо ожидаемого монопроизводного **8b** наблюдается образование бисхинона **8b'**, связанного через адамантильный мостик (сх. 28). Соотношение моно- и бис- производных

в реакционной смеси составляет 1:19 соответственно. Молекулярное строение **8b'** подтверждено рентгеноструктурным анализом (РСА) (рис.8).



8a **8b'**

Схема 28

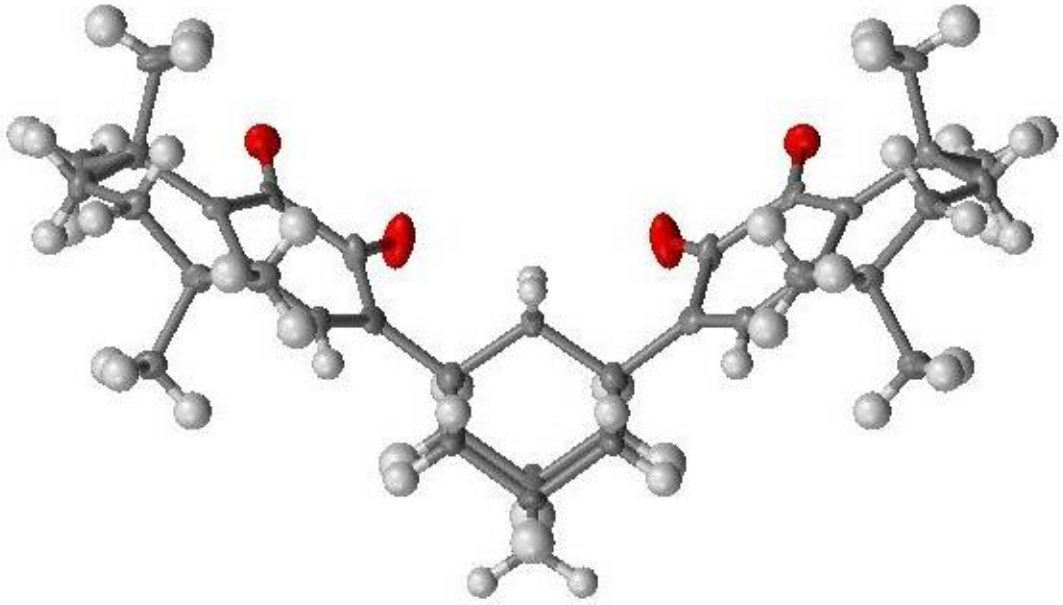


Рисунок 8. Молекулярное строение хинона 3,3'-(адамантан-1,3-диил)бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион)

Образование **8b'** можно объяснить тем, что окисление происходит в фенольном ассоциате. Существование подобных агломератов в кристаллах 3-замещенных-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафтален-2-олов было доказано методом РСА на примере фрагмента кристаллической упаковки **7a** (рис.9). Видно, что данное соединение в кристалле обладает тетрамерной

структурой с межмолекулярными водородными связями (табл.3), характерными для каликсаренов.

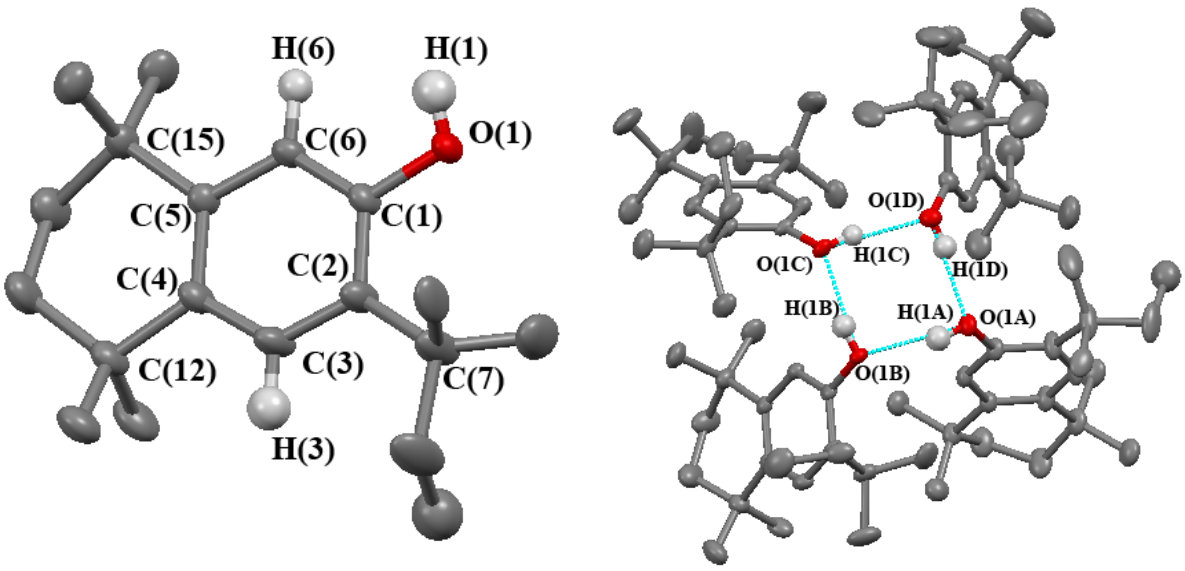


Рисунок 9. Молекулярное строение фенола **7a** и его тетрамера. Атомы водорода не показаны (кроме гидроксильной группы).

Таблица 3. Геометрические характеристики основных водородных связей D-H…A в кристаллах **7a.**

Соединение	Водородная связь	Расстояния, Å			Угол DHA, º
		D-H	H...A	D...A	
7a	O(1C)-H(1C)...O(1D)	0.811(8)	1.941(5)	2.744(9)	166.8(7)
	O(1D)-H(1D)...O(1A)	0.803(3)	1.966(8)	2.756(2)	166.1(5)
	O(1A)-H(1A)...O(1B)	0.792(8)	2.009(7)	2.797(2)	163.7(5)
	O(1B)-H(1B)...O(1C)	0.812(8)	1.955(5)	2.751(5)	169.0(6)

Если предположить, что в растворе сохраняется данная ассоциация, то замена растворителя с $CHCl_3$ на более полярный должна приводить к её разрушению и изменению состава продуктов окисления. Действительно, при использовании ДМСО или MeOH в качестве растворителя наблюдалось образование монохинона с высокими выходами (75%), в то время как соединение **8b'** не наблюдалось даже в следовых количествах.

Таким образом, косвенно мы показали, что ассоциация адамантансодержащего фенола может влиять на состав образующихся продуктов, однако детали механизма образования бисхинона **8b'** пока не ясны. В частности, при образовании соединения **8b'** можно предложить два механизма, различающихся природой первично окисляемого центра: либо адамантильный каркас, либо фенольный фрагмент.

Согласно первому варианту первичное окисление адамантильного фрагмента протекает с генерацией соответствующего катиона, который затем запускает серию *unco*-замещений (сх. 29).

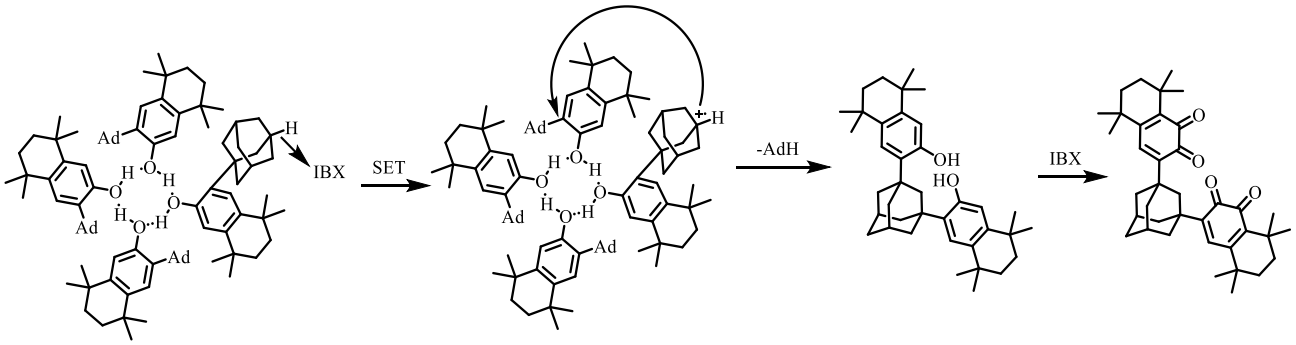


Схема 29

Другой путь предполагает сильную ассоциацию молекул **8a** в растворе, что затрудняет непосредственный подход IBX к реакционному центру, вследствие чего может реализовываться одноэлектронный перенос (SET) с фенольного фрагмента на окислитель. Возникающий катион-радикал, обладающий высокой кислотностью, инициирует каскад *unco*-замещений, завершающийся образованием бисхинона (сх. 30). На данном этапе имеющихся данных недостаточно, чтобы отдать предпочтение одному из предложенных путей, и вопрос о природе первично окисляемого центра остаётся открытым.

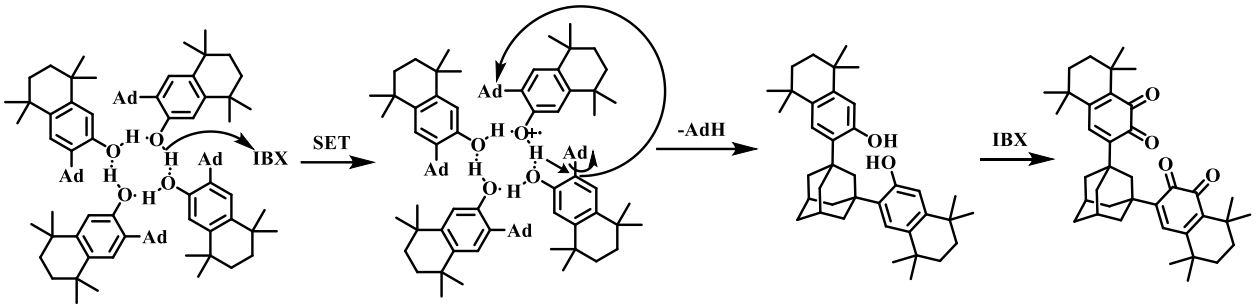


Схема 30

Все полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопий, элементным анализом. Методом рентгеноструктурного анализа молекулярная структура была подтверждена как для **7a**, **8b'**, так и **4b**, **6b**, **8b**.

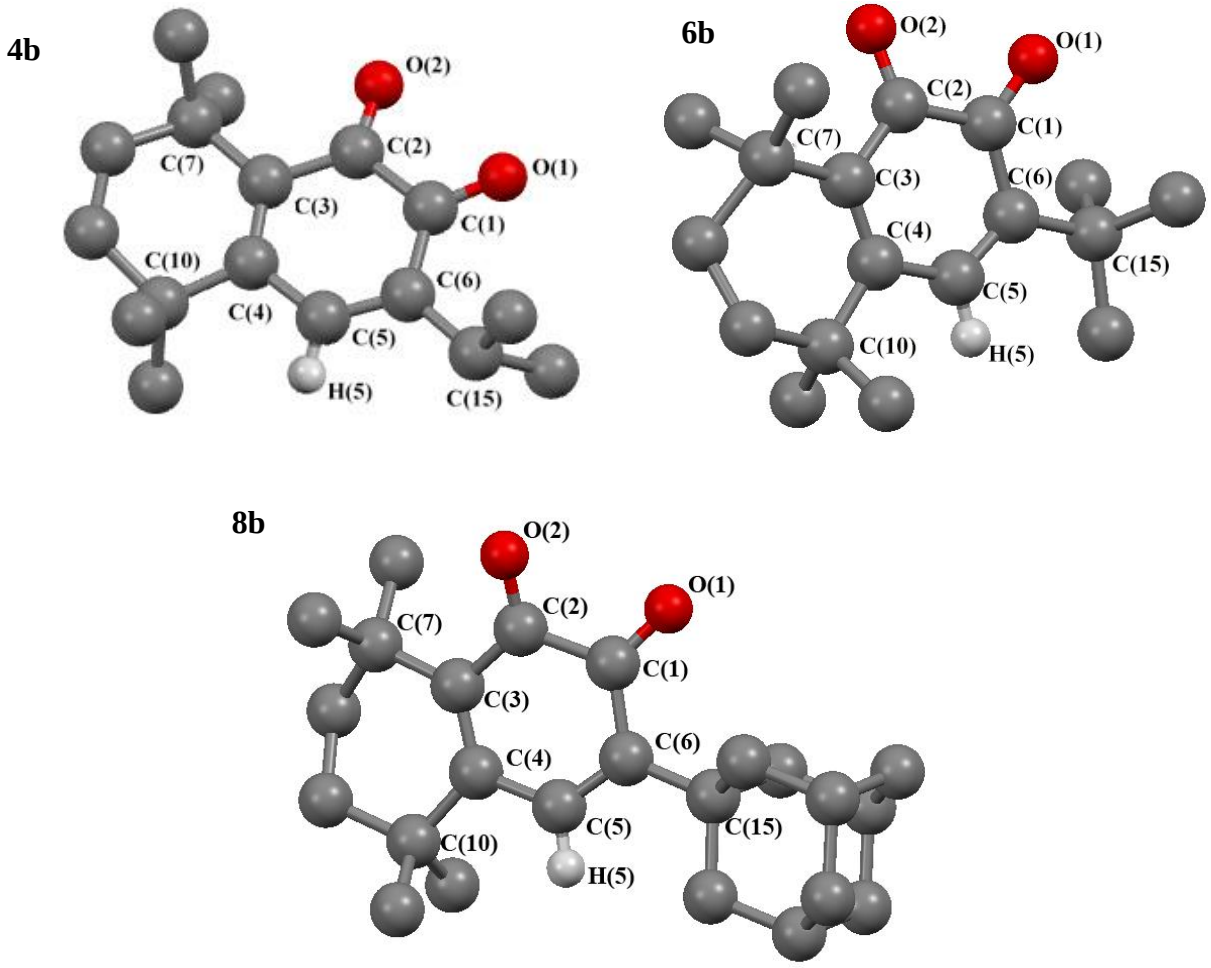


Рисунок 10. Молекулярное строение *о*-бензохинонов **4b**, **6b**, **8b**. Атомы водорода при алкильных заместителях не показаны.

На рис. 10 приведены молекулярные структуры *о*-бензохинонов **8b**, **6b, 4b**, в таблице 4 избранные длины связей. Наблюдается альтернирование связей в фрагменте O(1)-C(1)-C(2)-O(2), что подтверждает хиноидный тип структуры в данных соединениях. Торсионный угол O–C–C–O увеличивается с ростом стерического объёма заместителя в положении 6, принимая значения 7.9° (**4b**), 17.4° (**6b**) и 20.2° (**8b**). Эти величины значительно превышают угол в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне (1.0°) [147], что указывает на существенный вклад *трет*-алкильной группы в положении 4 в деформацию и напряжение хиноидного кольца (табл.4).

Таблица 4. Основные длины связей в соединениях **4b**, **6b**, **8b**.

d, Å			
Связь	**4b**	**6b**	**8b**
C(1)-O(1)	1.210(4)	1.217(15)	1.217(4)
C(2)-O(2)	1.214(5)	1.219(14)	1.213(4)
C(1)-C(2)	1.556(5)	1.549(16)	1.544(5)
C(2)-C(3)	1.480(5)	1.471(16)	1.471(5)
C(3)-C(4)	1.361(5)	1.358(16)	1.348(5)
C(4)-C(5)	1.489(5)	1.482(15)	1.483(5)
C(5)-C(6)	1.357(5)	1.349(16)	1.333(5)
C(6)-C(1)	1.468(5)	1.476(16)	1.468(5)
C(3)-C(7)	1.518(5)	1.525(16)	1.514(5)
C(4)-C(10)	1.527(5)	1.527(16)	1.526(5)
C(6)-C(15)	1.527(5)	1.524(15)	1.528(5)

2.2. Электрохимические свойства *о*-бензохинонов.

о-Хиноны являются редокс-активными соединениями и способны последовательно восстанавливаться до *о*-семихинон анион-радикала и катехолат-дианиона. Для оценки (фото)окислительной способности *о*-хинонов

учитывается только первый потенциал восстановления, значение данного потенциала для *о*-хинонов надежно определяется по данным циклической вольтамперометрии. В данной работе были исследованы методом цикловольтамперометрии (ЦВА) электрохимические свойства синтезированных 3,4,6-триалкилзамещённых *о*-бензохинонов (**1b-8b**) в ацетонитриле. Зарегистрированные ЦВА-кривые типичны для *о*-хинонов [148] и отражают двухстадийный характер восстановления хиноидного фрагмента: первая волна восстановления является обратимой и соответствует образованию стабильного *о*-семихинонового анион-радикала (сх. 31). Вторая волна – необратимая и сопровождается протонированием образующегося дианиона. В случае **8b'** характер ЦВА-кривых аналогичный, из чего следует, что оба хиноновых фрагмента в молекуле бис-*о*-бензохинона ведут себя и электрохимически (рис.11), и спектрально (рис.13) независимо.

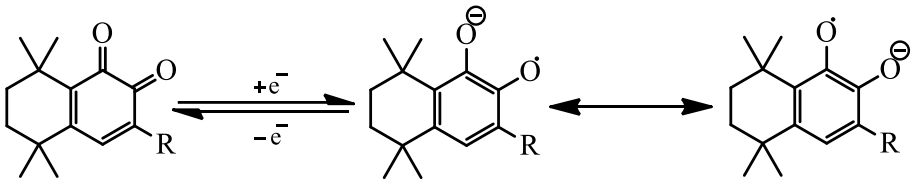


Схема 31

Кривые ЦВА (первые волны восстановления) соединений **1b, 2b, 3b, 4b, 6b, 8b'** представлены на рис.11, соответствующие значения потенциалов полуволны приведены в табл. 5.

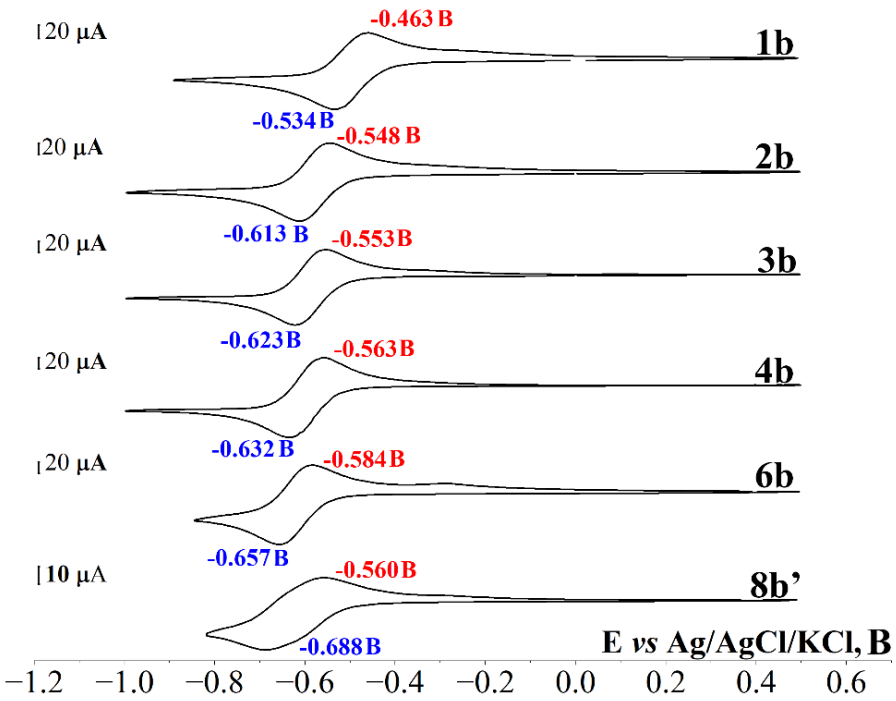


Рисунок 11. Цикловольтаммограммы *о*-хинонов в ацетонитриле ([Хинон] = 5 ммоль/л) в диапазоне -0.9 ÷ 0.7 В при скорости развертки потенциала 200 мВ/с (0.1 моль/л NBu_4ClO_4, Ar) относительно Ag/AgCl/KCl(насыщ.).

Таблица 5. Электрохимические характеристики *о*-бензохинонов **1b-8b, 8b'**, ацетонитрил.

Q	**3.6-Q**	**1b**	**2b**	**3b**	**4b**	**5b**
$E_{1/2}$, В	-0.540	-0.499	-0.581	-0.589	-0.598	-0.593

Q	**6b**	**7b**	**8b**	**8b'**
$E_{1/2}$, В	-0.621	-0.630	-0.630	-0.624

Для всей серии исследованных *о*-бензохинонов потенциал первой обратимой волны восстановления лежит в диапазоне $E_{1/2}$ = –0.50 ÷ –0.63 В. В рассматриваемой серии (**1b-8b**) наблюдается корреляция между $E_{1/2}$ и константами Тафта σ* алкильных заместителей [149]: увеличение электронодонорных свойств заместителя приводит к смещению потенциала восстановления в катодную область (рис. 12).

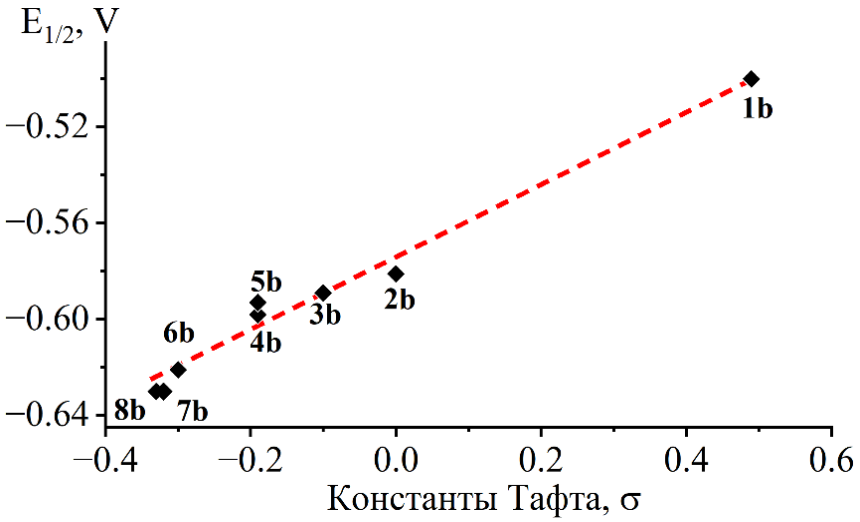


Рисунок 12. Зависимость потенциала восстановления *о*-хинонов от значений констант Тафта алкильных заместителей.

Важно, что *о*-хиноны с тремя третичными алкильными 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 ($E_{1/2}$ = –0.54 В) [99]: их потенциалы восстановления смещены в катодную область приблизительно на 0.1 В. Такое снижение акцепторной способности в сочетании с сохранением стерического экранирования обеих карбонильных групп представляет собой благоприятное сочетание факторов для повышения фотоинициирующей активности. Ранее было показано, что *о*-хиноны, обладающие более выраженными электроноакцепторными свойствами и не имеющие пространственного экранирования хотя бы одной карбонильной группы — в частности, 3,5- и 4,5-ди-*трет*-алкилзамещённые производные ($E_{1/2}$ = –0.50 и –0.40 В соответственно) — преимущественно проявляют ингибирующее, а не инициирующее поведение в процессах фотополимеризации [70, 98, 115].

2.3. Спектральные характеристики триалкилзамещенных *о*-бензохинонов.

Растворы синтезированных триалкилзамещенных *о*-бензохинонов в толуоле окрашены в красно-зеленый цвет. Для всех исследованных

о-бензохинонов **1b-8b, 8b'** в электронных спектрах наблюдались две полосы поглощения при ~415 и ~600 нм (рис.13).

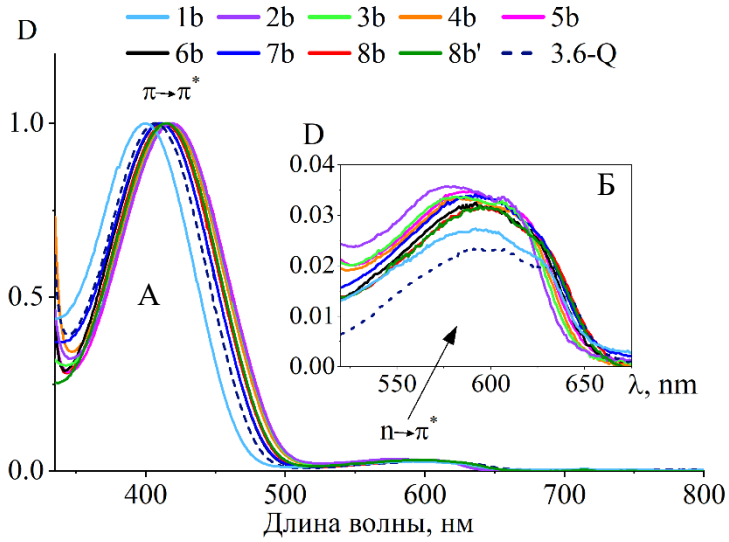


Рисунок 13. Нормированные спектры поглощения растворов **1b-8b**, **8b', 3.6-Q** в толуоле с концентрацией 5×10^{-4} моль/л (А) и (Б).

Известно, что синглет-синглетные π→π* и n→π* электронные переходы обладают различной чувствительностью к полярности растворителя. На основании этого для *о*-бензохинонов, таких как 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон, коротковолновую полосу поглощения относят к π→π*-переходу, а длинноволновую — к n→π*-переходу. Для **6b** наблюдается аналогичное поведение: при смене растворителя с толуола на ацетонитрил зафиксированы батохромный (411 → 418 нм) и гипсохромный (590 → 579 нм) сдвиги полос поглощения (табл.6). Коэффициенты экстинкции составляют 1700 - 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 6. Спектральные характеристики *о*-бензохинонов ([а]толуол,[б]ацетонитрил).

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

2.4. 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 азот-содержащих продуктов. Постулируемый механизм реакции представлен на сх. 32. Образующийся в ходе фотовосстановления радикал **$D^{\cdot}$** способен инициировать радикальную полимеризацию олигоэфирметакрилатов.

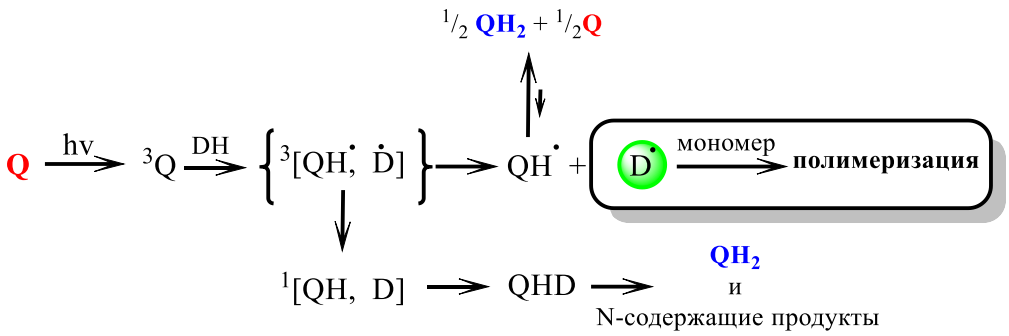


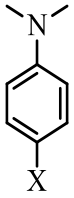
Схема 32. Общий механизм инициирования радикальной полимеризации системой *о*-хинон/донор водорода.

В рамках настоящего исследования процессы фотовосстановления и инициирования полимеризации олигоэфирметакрилатов были изучены для новых представителей ряда *о*-бензохинонов - **1b-8b**, **8b'**.

Как уже отмечено в Главе 1, предыдущие исследования, в том числе с изотопно-меченными аминами [57], показывают, что процесс фотовосстановления может лимитироваться как переносом электрона, так и переносом протона. То есть, для пар хинон/амин наблюдается экстремальная зависимость скорости фотовосстановления от величины ΔG_e (ΔG_e рассчитывается по уравнению Рема-Веллера(ур.1)). Для синтезированных *о*-бензохинонов зависимость $k_H = f(\Delta G_e)$ была изучена на примере три-*трет*-алкилзамещенного *о*-хинона **6b** в присутствии набора близких по строению аминов, а именно ряда *п*-замещённых N,N-диметиланилинов, в условиях, описанных в работе [48]: (толуол, 298 К, КГМ-124, 40 кЛк, воздух).

Эффективные константы скорости фотовосстановления хинонов (k_H) в паре с каждым амином определяли спектрофотометрически по убыванию полосы поглощения хинона в области ~400 нм. В табл.7 приведены электрохимические характеристики аминов, величины эффективной константы скорости фотовосстановления и свободной энергии переноса электрона для *о*-бензохинона **6b**.

Таблица 7. Потенциалы окисления *n*-замещённых N,N-диметиланилинов ($E_{1/2}(DH/DH^{\cdot+})$), расчетные величины ΔG_e и k_H для хинона **6b** ($E_{1/2}$ = -0.62 В) в присутствии указанных Н-доноров (толуол, 298 К, КГМ-124, 40 кЛ).

Амин	X \ Q	k_H*10^3, c^{-1}	$E_{1/2\ амин}$, В	ΔG_e, эВ
		6b		
	NMe_2	0.0	0.16	-0.22
	OMe	6.1	0.57	0.19
	Me	5.2	0.70	0.32
	H	9.2	0.72	0.34
	C(O)H	0.7	1.10	0.72
	CN	0.4	1.14	0.76

Как и в случае **3.6-Q**, зависимость k_H от ΔG_e для **6b** носит экстремальный характер. Максимальная скорость фотовосстановления достигается в присутствии *n*-CH_3-ДМА для **3.6-Q** и в присутствии ДМА для **6b**. Оптимальное значение ΔG_e для **3.6-Q** известное по работе [150] составляет 0.15 эВ, для исследуемого **6b** находится в интервале 0.19 – 0.34 эВ. Таким образом, можно предположить, что кинетика реакции переноса атома водорода для **6b** также, как и для **3.6-Q** определяется стадией переноса электрона.

Однако для практического применения *o*-бензохинонов в качестве фотоинициаторов полимеризации целесообразен переход к более современным и энергоэффективным источникам излучения — LED-системам. Далее для изучения фотохимических свойств хинонов использовался светодиодный источник теплого белого света (LED@WarmWhite) со светофильтром ЖС-18, пропускающим свет $\lambda \geq 500$ нм (избирательно ослабляет синюю часть спектра светодиода) (рис. 14). Следовательно,

инициирующее излучение соответствует исключительно области n→π* перехода *о*-бензохинонов.

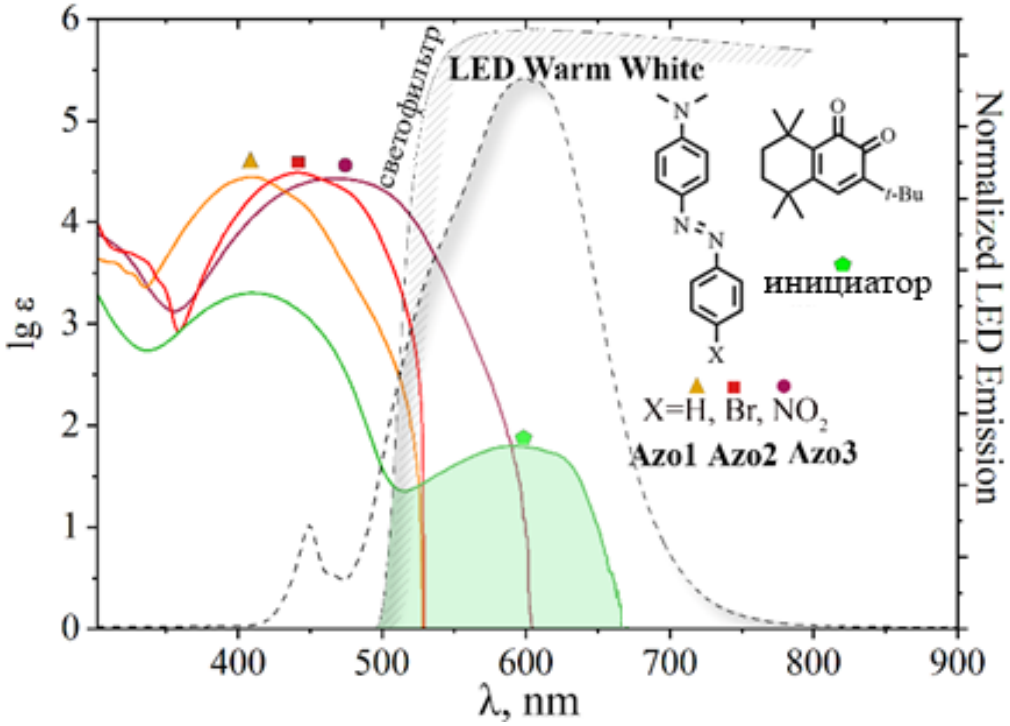


Рисунок 14. Спектры поглощения в УФ-видимой области **6b**, **Азо1**, **Азо2** и **Азо3** в толуоле; спектр излучения LED@WarmWhite (1800 K) (CREE Xlamp XP-G3) с фильтром ЖС-18.

Интенсивность излучения в зоне реакции фотовосстановления составляла 1.7 мВт/см^2, в качестве донора водорода использовался N,N-диметилэтаноламин (ДМАЭ), ранее зарекомендовавший себя как эффективный соинициатор при синтезе пористых полимерных материалов методом фотополимеризации [108, 151]. Предварительно было установлено, что облучение растворов *о*-бензохинонов в толуоле без амина при мощности 5.0 мВт/см^2 в течение 1.5 ч не вызывало изменения концентрации *о*-хинона, что позволяет пренебречь вкладом фотодекарбонилирования в константу эффективной скорости фотовосстановления.

Облучение растворов **1b-8b**, **8b'** в присутствии ДМАЭ в толуоле приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения хинона при 410

нм и увеличению поглощения в УФ-области спектра. На спектральных кривых отчётливо прослеживается изосбестическая точка (рис. 15).

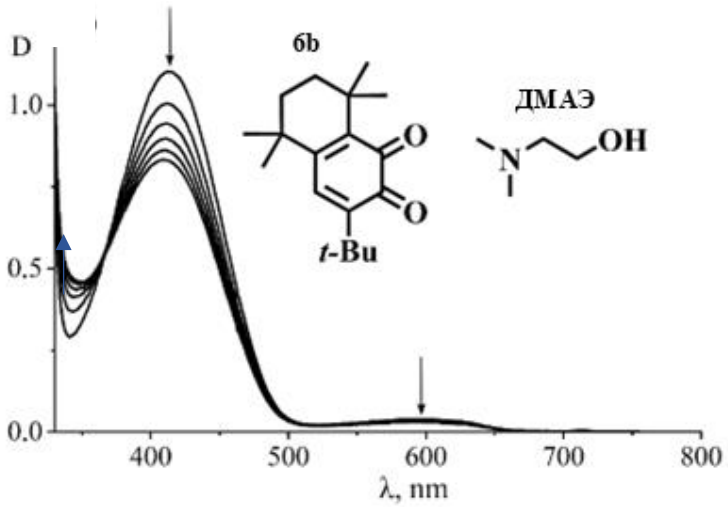


Рисунок 15. Наблюдаемые изменения в спектрах электронного поглощения толуольного раствора **6b** в присутствии ДМАЭ при облучении светом λ>500 нм через равные промежутки времени (1000 с) ([хинон] = 0.45 ммоль/л, [ДМАЭ] = 22.5 ммоль/л, толуол, воздух, LED@WarmWhite, светофильтр ЖС-18, 1.7 мВт/см^2).

Изменение концентрации *о*-бензохинонов в ходе экспериментов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по отношению к хинону. Значения эффективных констант фотовосстановления (k_H) для *о*-бензохинонов в присутствии ДМАЭ в толуоле представлены в табл. 8.

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

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

При увеличении объема алкильных заместителей (от **2b** к **8b**) в положении 6 хинона заметно лишь незначительное изменение скорости

фотовосстановления: значения k_H варьируются от 3.3×10^{-5} c^{-1} (**2b**) до 5.7×10^{-5} c^{-1} (**6b**). Существенно более высокие показатели k_H достигаются для **1b** и **3.6-Q**, превышая значения для замещённых хинонов **2b**–**8b** в 3–5 и 2-3 раз соответственно. Вероятно, два заместителя в **1b** и **3.6-Q** вместо трех создают благоприятную ситуацию для образования комплекса столкновения с молекулой амина, способствуя процессу фотовосстановления. В случае **8b'** завышенное значение k_H в ~2 раза объясняется независимым фотовосстановлением двух хиноидных фрагментов в молекуле. Так как скорость фотовосстановления *о*-хинона в присутствии третичных аминов теоретически коррелирует со скоростью генерации инициирующих радикалов в мономере, можно ожидать, что фотоинициирующая активность соединений **2b–8b** будет ниже в 2-3.5 раза по сравнению с **3.6-Q**.

Рассматриваемые системы способны к обесцвечиванию в ходе фотовосстановления. Как видно из спектров поглощения концентрированного толуольного раствора хинона **6b** (15 ммоль/л), приведённых на рис. 16, после 120 мин облучения видимым светом (λ>500 нм) поглощение в актиничной области полностью исчезает.

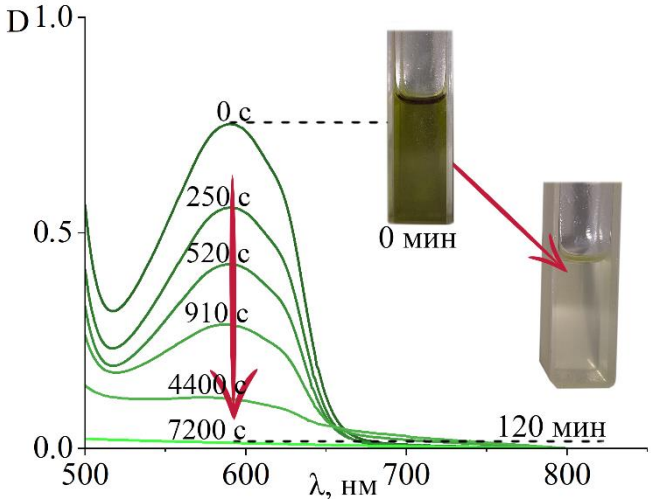


Рисунок 16. Фотообесцвечивание, наблюдаемое в толуольном растворе **6b** в присутствии ДМАЭ при облучении светом с длиной волны λ>500 нм ([Хинон]

= 15 ммоль/л, [ДМАЭ] = 75 ммоль/л, толуол, воздух, LED@WarmWhite, светофильтр ЖС-18, 1.7 мВт/см^2).

Исследования фотовосстановления в деаэрированном растворе бензола методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились при облучении раствора на основе **6b**, **4b**, **3b** и **2b**/ДМАЭ с целью регистрации инициирующего аминометильного радикала в присутствии ловушки ФБН (2 × 10^{-3} М) (фенил-*трет*-бутилнитрон). До облучения ЭПР-ампулы сигнал в растворе не зафиксирован. Во время облучения LED@WarmWhite наблюдается сигнал ЭПР соответствующий алкилзамещенному гидроксифеноксильному радикалу (QH•, рис.17) с типичными для феноксильных радикалов параметрами (g_i = 2.00714). Сверхтонкая структура отражает взаимодействие неспаренного электрона с одним фрагментом $(CH_3)_2C(CH_2)$ – тетраметилбутандиильным заместителем (a_H=0.59G (3H), a_H=0.69G (3H), a_H=0.41G (2H)), с атомами водорода бензольного кольца (a_H=3.65G (1H)) и гидроксильной группой фенольного фрагмента (a_H=0.18G (1H)). Аналогичные сигналы с близкими параметрами наблюдаются и для других *о*-хинонов (**4b**, **3b** и **2b**), что указывает на сходство образующихся радикальных частиц.

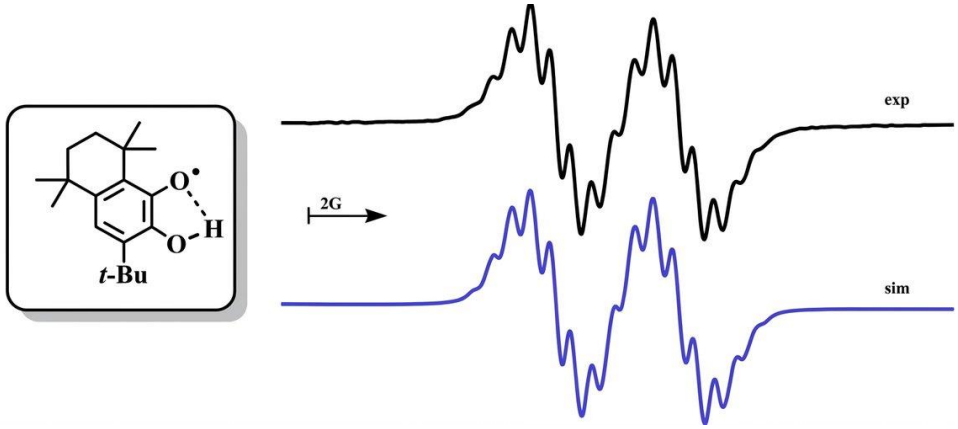


Рисунок 17. Спектр ЭПР (сверху) и его моделирование (снизу) **6b**/ДМАЭ после облучения LED@WarmWhite (1800 К) (CREE Xlamp XP-G3) с использованием фильтра ЖС-18. [**6b**] = 2 × 10^{-3} М. Молярное соотношение [**Q**]:[ДМАЭ] = 1:50.

Сигнал полностью не исчезает после прекращения освещения системы, что свидетельствует о его устойчивости. Данный радикал может генерироваться как в процессе фотовосстановления, так и в последующей темновой реакции образующегося пирокатехина с присутствующим в системе *о*-бензохиноном. 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 именно семихинонового радикала — продукта взаимодействия пирокатехина и хинона — обусловливает выраженные ингибирующие свойства данной фотосистемы в низковязких средах. В частности, система *о*-хинон/амин не позволяет эффективно проводить полимеризацию монометакрилатов, однако её активности достаточно для полимеризации олигоэфирметакрилатов, где гель-эффект наступает при низких степенях конверсии.

2.5. Продукты фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии третичных аминов.

Структура продуктов фотовосстановления была определена методом ЯМР-спектроскопии на примере **6b** в d_6-бензоле. Для сравнения соответствующий пирокатехин был получен независимым синтезом путем восстановления хинона гидразингидратом, и его ЯМР-спектр был зарегистрирован в присутствии ДМАЭ. На рис. 18 показаны спектры ЯМР ^{1}H смеси **6b**/ДМАЭ до облучения (1), после 30 минут облучения (2) и полного обесцвечивания (3).

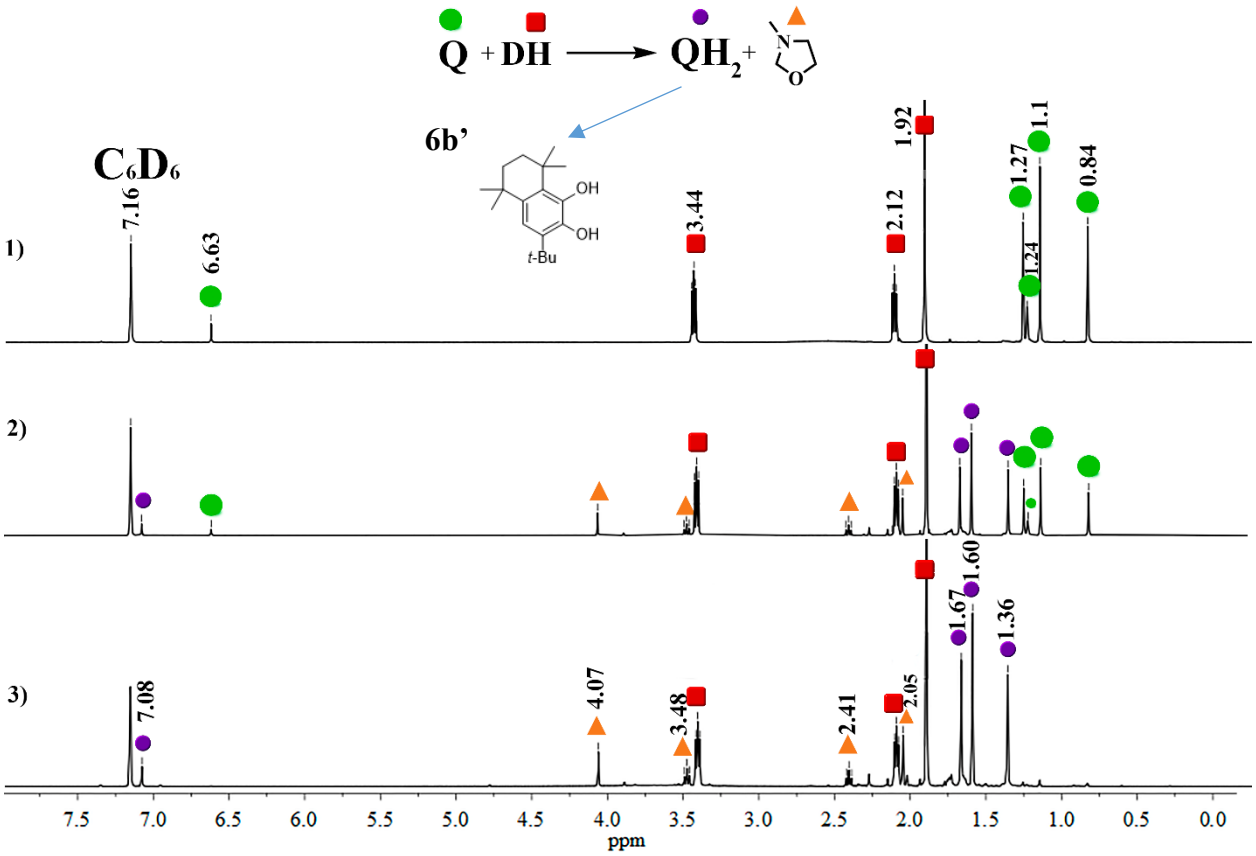


Рисунок 18. Спектры ЯМР деаэрированного раствора *о*-хинона **6b** (2×10^{-2} М) и диметилэтаноламина (1×10^{-1} М) в C_6D_6 до, после 30 мин и 3 ч облучения LED@WarmWhite (1800 К) (CREE Xlamp XP-G3) со светофильтром ЖС-18, интенсивность облучения в зоне фотореакции составляла 1.7 мВт/см².

До облучения реакционная смесь содержала сигналы **6b** (δ 0.84 (с, 6 H, Me); 1.10 (с, 9 H, t-Bu); 1.24 (с, 4 H, CH_2); 1.27 (с, 6 H, Me); 6.63 (с, 1 H, CH)) и 2-(диметиламино)этанола (δ 1.92 (с, 6H, Me); 2.12 (м, 2H, CH_2); 3.44 (м, 2H, CH_2)). После частичного обесцвечивания зафиксированы новые сигналы в спектре, которые были отнесены к пирокатехину (**6b'**(рис.18**)**) (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 2.05 (с, 3H, Me); 2.40-2.43 (м, 2 H, CH_2); 3.47-3.50 (м, 2 H, CH_2); 4.07 (с, 2 H, OCH_2N)) — продукту окисления 2-(диметиламино)этанола. В точке полного обесцвечивания сигналы *о*-хинона исчезают, и пирокатехин и 3-метилоксазолидин образуются в молярном соотношении 1:1. Отметим, что ранее азот-содержащие продукты

фотовосстановления не удавалось идентифицировать. Сигналы, соответствующие фенолэфиру, не были обнаружены в связи с их неустойчивостью[38].

2.6. 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 хинон/ДМАЭ (сх. 33), при облучении видимым светом ($\lambda \geq 500$ нм) с использованием LED@WarmWhite с фильтром ЖС-18. Для регистрации превращения реакционноспособных групп C=C в процессе полимеризации применялась инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье в реальном времени (RT-FTIR).

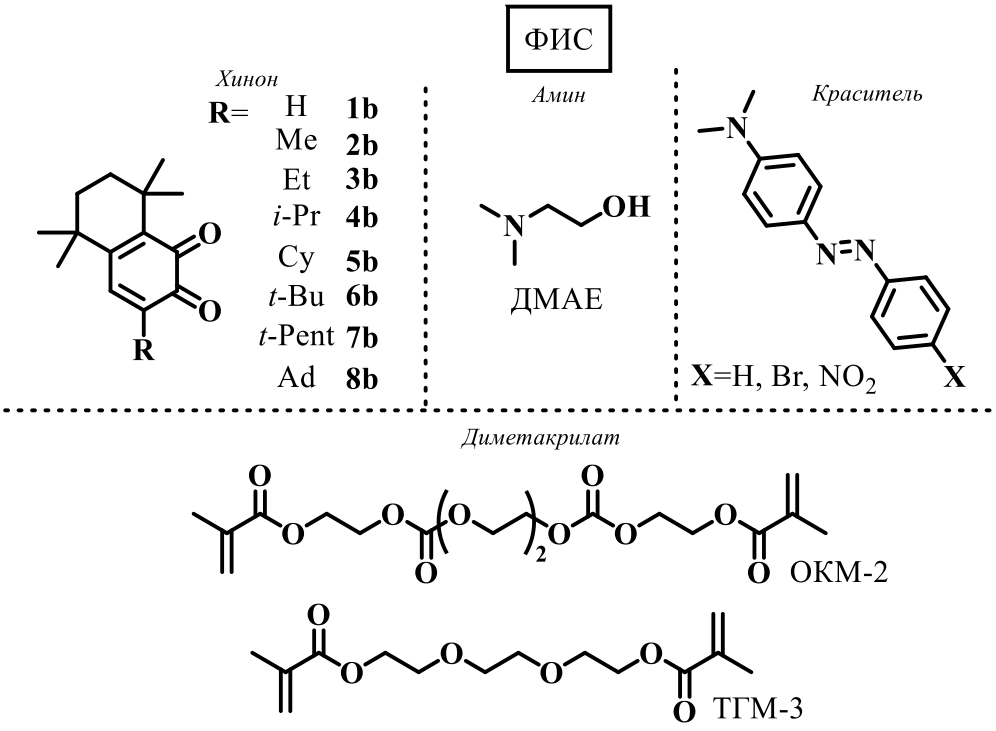


Схема 33. Компоненты фотополимеризующихся композиций.

Кинетика фотополимеризации ТГМ-3 исследовалась в присутствии фотоинициирующей системы хинон/ДМАЭ при различных концентрациях хинонов. Зависимость максимальной скорости полимеризации от концентрации *о*-бензохинонов **2b – 8b**, **3.6-Q** в ТГМ-3 представлена на рис. 19.

Видно, что хорошо известный 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон менее эффективен как фотоинициатор при отверждении ТГМ-3 по сравнению с рассмотренными триалкилзамещенными хинонами **2b – 8b**. Полученная зависимость для исследованных *о*-бензохинонов характеризуется экстремальным характером и включает две различные области. В первой области (до 2.0-4.0 ммоль/л) увеличение концентрации *о*-хинона приводит к увеличению скорости фотополимеризации. Дальнейшее увеличение концентрации хинона в составе приводит к постепенному снижению скорости полимеризации. Данный факт демонстрирует ингибирующее действие самих *о*-хинонов и продуктов их фотохимических превращений. Соответственно, дальнейшие исследования и сравнения проводились при концентрации *о*-хинона 2.0 ммоль/л.

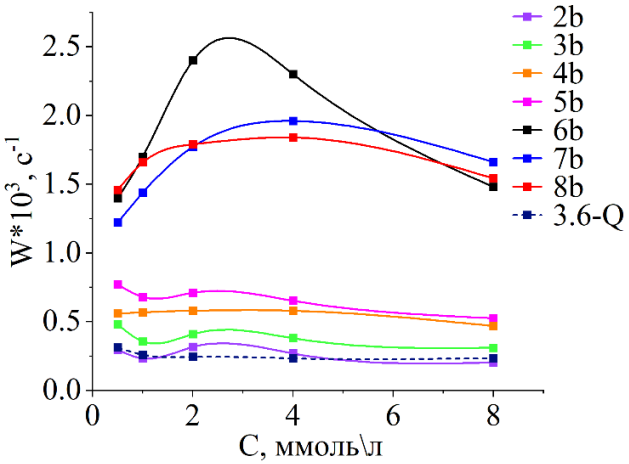


Рисунок 19. Зависимость максимальной скорости фотополимеризации ТГМ-3 в присутствии **2b** – **8b, 3.6-Q** и ДМАЭ (100 мМ) от концентрации хинона; LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18, 5 мВт/см^2, толщина образца = 140 мкм, воздух.

На рис. 20 представлены кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 и ОКМ-2, инициированной видимым светом в системе хинон/ДМАЭ при заданной концентрации ([хинон]=2.0 ммоль/л). Скорость фотополимеризации высоковязкого мономера ОКМ-2 (η_{20} = 145.9 сСт) значительно выше, а индукционный период короче по сравнению с низковязким ТГМ-3 (η_{20} = 8.6 сСт) при одинаковых условиях. Для обоих мономеров наблюдается

аналогичная тенденция в эффективности хинонов исследуемого ряда **2b** – **8b**: **2b** < **3b** < **4b** ~ **5b** < **7b** ~ **8b** < **6b**. Таким образом, эффективность возрастает при переходе от первичных к третичным заместителям в 6-положении *о*-хинонов. Примечательно, что реакционная способность **3.6-Q** существенно изменилась по отношению к **2b** – **8b** в различных диметакрилатах. 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.

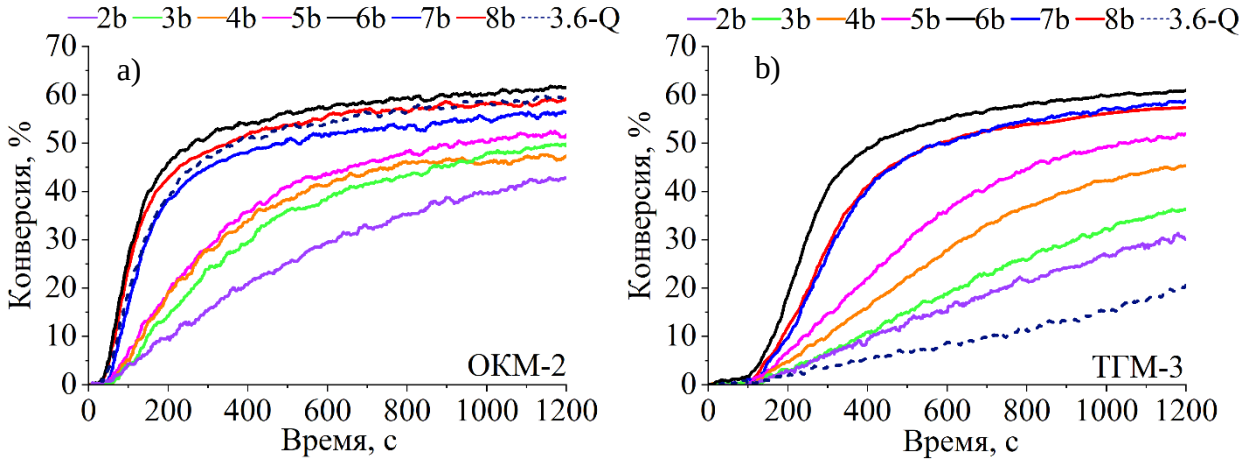


Рисунок 20. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 (a) и ТГМ-3 (b) при облучении светодиодом LED@WarmWhite с фильтром ЖС-18 (5 мВт/см^2 на воздухе, толщина образца = 140 мкм; фотоинициирующие системы: [Хинон] = 2 ммоль/л, [ДМАЭ] = 100 ммоль/л).

На рис. 21 представлены кинетические кривые фотополимеризации композиций на основе фотоинициирующих систем **6b**/ДМАЭ (рис. 21(А)) и **3.6-Q** /ДМАЭ (рис. 21(Б)) через 1 ч после приготовления и через 90 дней для **6b**/ДМАЭ и через 4 дня для **3.6-Q** /ДМАЭ. Видно, что композици на основе **6b** сохраняют свои кинетические характеристики практически без изменения. В присутствии **2b** – **5b, 7b, 8b** /ДМАЭ картина аналогична. В то же время для композиций на основе **3.6-Q** W_{max} фотополимеризации снижается на 30-36% уже через 4 дня (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.

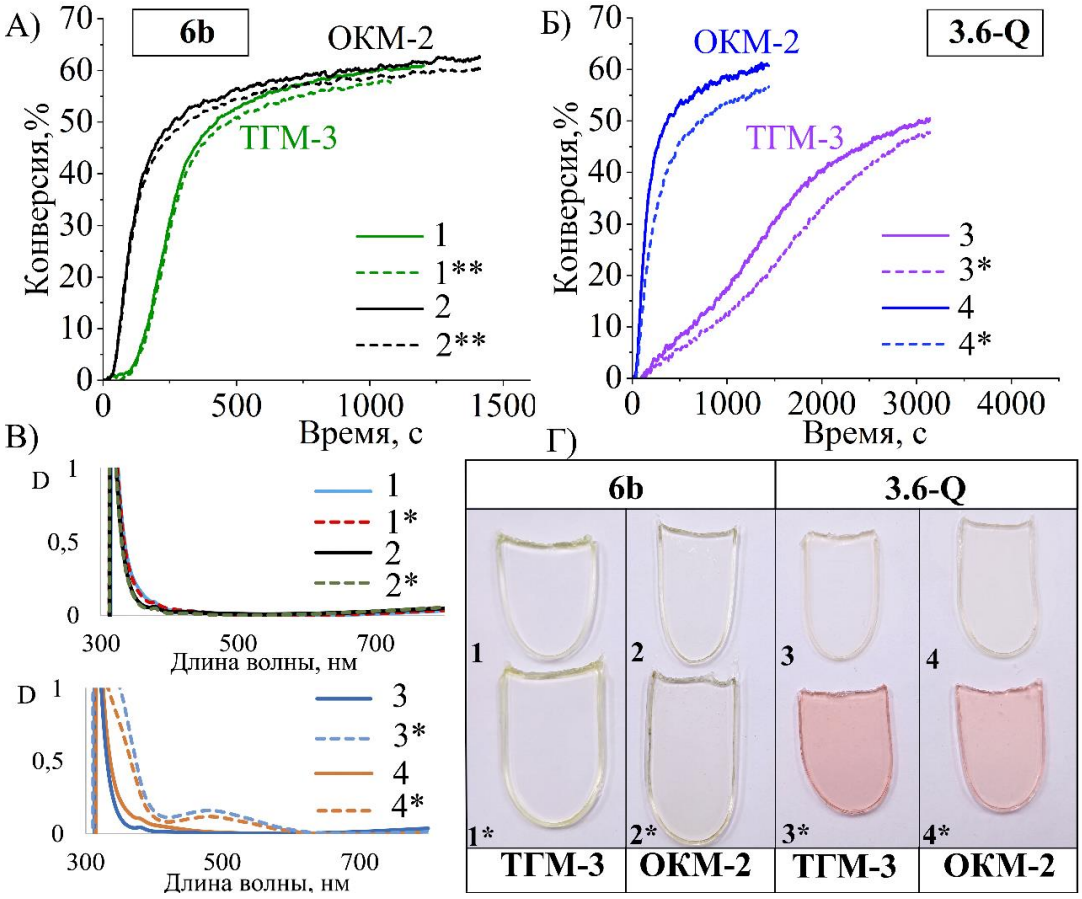


Рисунок 21. Кинетические кривые фотополимеризации (А) и (Б); электронные спектры поглощения (В) и фотографии (Г) полимерных стекол. ФПК для исследования кинетики фотополимеризации и получения полимерных стекол изготовлены из ОКМ-2 и ТГМ-3 в присутствии ФИС **6b**/ДМАЭ (образцы 1, 1*,1** 2, 2*,2**) и **3.6-Q**/ДМАЭ (3, 3*, 4, 4*). Исследуемые образцы без «*» - изготовлены из ФПК через 1 ч после их приготовления; с «*» - через 4 сут выдержки ФПК в темноте, с «**» через 90 сут выдержки ФПК в темноте. ([хинон] = $2.0\bullet10^{-3}$ моль×$л^{-1}$, [ДМАЭ] = 1.0×10^{-1} моль•$л^{-1}$; LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18 (5 мВт/$см^2$), воздух, T = 293 К).

На рис. 21(В) приведены спектры поглощения полимерных стекол толщиной 2 мм, полученных из ФПК на основе ТГМ-3 и ОКМ-2, содержащих **6b**/ДМАЭ или **3.6-Q**/ДМАЭ через 1 ч после приготовления композиции и через

4 сут выдержки композиции в темноте. Через 1 час после приготовления ФПК спектры поглощения образцов полимерного стекла 1–4 характеризуются отсутствием поглощения во всём видимом диапазоне спектра. Спектры полимерных стекол, полученных из ФПК на основе **3.6-Q** через 4 сут после ее изготовления, изменяются. В спектрах поглощения наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом в области 580 нм (образцы 3* и 4* имеют красный цвет (рис. 21 (Г))). В противоположность этому, образцы с **6b (**1 и 1*, 2 и 2***)** практически не изменили свои спектральные характеристики. Таким образом, сравнение динамики изменения спектральных характеристик и окраски стекол показывает существенно большую стабильность ФПК с ФИС на основе нового *о*-хинона **6b** по сравнению с ФПК, содержащей **3.6-Q**.

С ростом стерических констант Чартона (υ), отражающих объем алкильных заместителей в 6-положении хиноидного кольца, наблюдается тенденция к увеличению максимальной скорости фотополимеризации для обоих исследуемых мономеров (рис. 22).

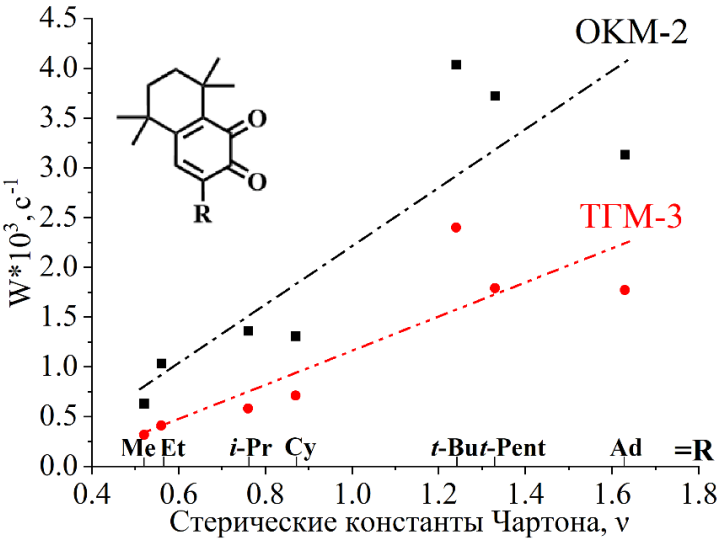


Рисунок 22. Зависимость максимальной скорости полимеризации ТГМ-3 и ОКМ-2 в присутствии *о*-бензохинонов (2.0 ммоль/л), ДМАЭ (100 ммоль/л) от стерических констант Чартона заместителей в положении 6.

Подобное наблюдение отражает существенное влияние пространственного фактора: увеличение объёма заместителя способствует ускорению реакции. Наибольшую скорость демонстрирует *о*-хинон с *трет*-бутильной группой несмотря на то, что Ad-группа характеризуется наибольшим значением υ. Такой результат, возможно, обусловлен оптимальным сочетанием стерического и электронного влияния, способствующего эффективной фотополимеризации.

Можно заметить, что корреляция между значением скорости фотовосстановления и эффективностью фотоинициирующей системы в фотополимеризации для исследованных ФИС не наблюдается. Максимальная разница наблюдается в случае ТГМ-3 для ФИС 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. Кроме того, ФИС на базе **3.6-Q** оказывается наименее эффективной для полимеризации ТГМ-3, несмотря на высокую скорость фотовосстановления.

Таким образом, не абсолютная скорость генерации радикалов определяет эффективность применения *о*-хинонов в качестве фотоинициаторов, а баланс между фотовосстановлением и ингибированием, в частности химическая природа заместителя в хиноидном кольце в ближайшем к карбонильной группе положении.

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

Классическими донорами водорода из числа третичных аминов, наряду с ДМАЭ, традиционно выступают ДМА, ДМЦГА и этил-4-(диметиламино)бензоат (ЭДБ), которые широко используются для активации инициирующих систем типа II. При фотополимеризации ОКМ-2 под действием LED@600 (не требует светофильтра в отличие от LED@WarmWhite

для активации n→π* перехода), проведённой с участием хинонов (**3.6-Q**, **2b**, **4b**, **6b**) в присутствии указанных аминов, наибольшую эффективность в качестве амина продемонстрировал ДМЦГА в паре с хиноном **6b** (рис. 23). 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.

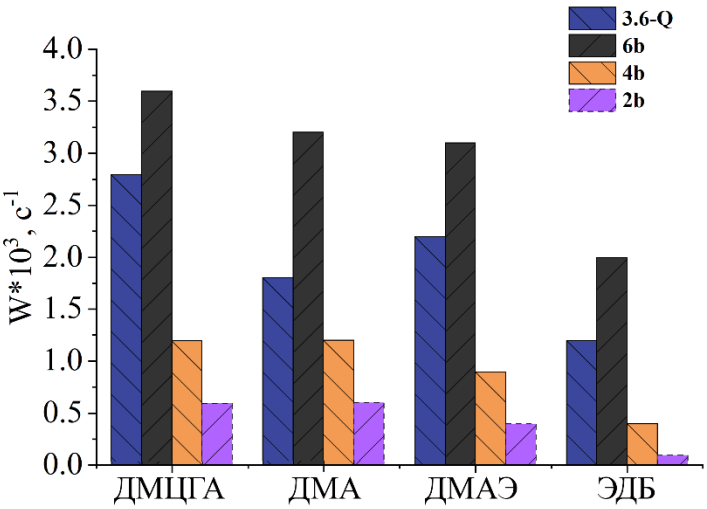


Рисунок 23. Максимальные скорости фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии хинона (**3.6-Q**, **2b**, **4b**, **6b**; 2 ммоль/л) и амина (ДМЦГА, ДМА, ДМАЭ, ЭДБ; 100 ммоль/л); LED@600, 5 мВт/см^2, толщина образца = 140 мкм, воздух.

Причем ЭДБ, традиционно используемый в стоматологических фотополимерных композициях в комбинации с камфорхиноном, в исследуемых системах демонстрирует наименьшие значения W_{max}, а период индукции ($t_{инд}$) значительно бóльший по сравнению с системами, содержащими ДМЦГА, ДМА или ДМАЭ. На примере **6b** (рис. 24) период индукции в присутствии ДМА, ДМЦГА, ДМАЭ и ЭДБ равен, соответственно, 36, 40, 40 и 100 с. При использовании ДМЦГА с рассмотренными *о*-хинонами $t_{инд}$ равен 34–40 с, в отличие от ЭДБ, где наблюдается широкий разброс значений — от 62 до 390 с.

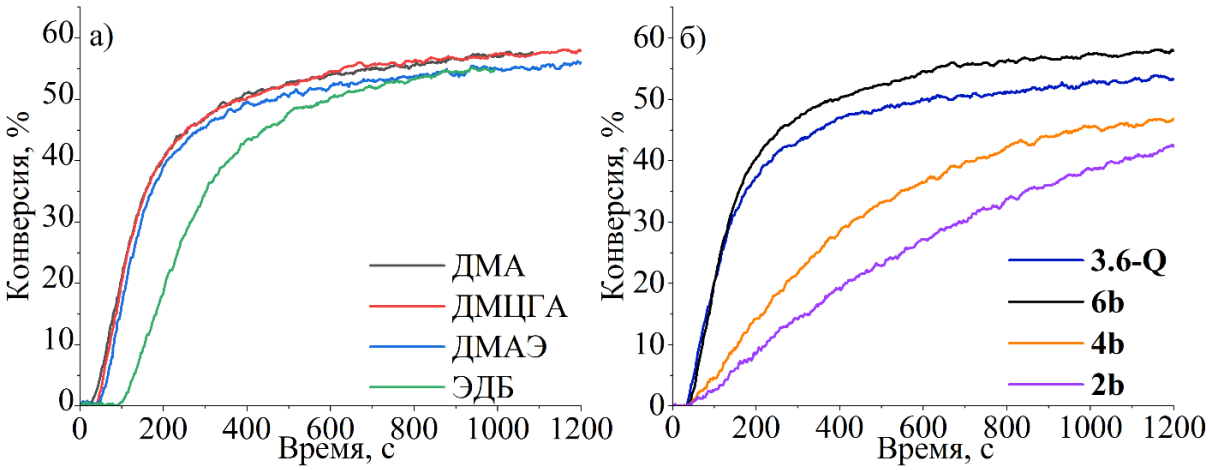


Рисунок 24. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 при облучении светодиодом LED@600 (5 мВт/см^2, на воздухе, толщина образца = 140 мкм; фотоинициирующие системы: а) **[6b]** = 2 ммоль/л, [амин] = 100 ммоль/л. б) [хинон] = 2 ммоль/л, [ДМЦГА] = 100 ммоль/л).

При использовании в качестве источника излучения LED@600 или LED@WarmWhite с фильтром ЖС-18 происходит активация только n→π* перехода, в то время как в видимом диапазоне хиноны имеют две полосы поглощения с максимумами при ~ 400 нм (π →π*) и ~ 600 нм (n→π*). Для эффективной работы фотоинициаторов необходимо тщательное согласование спектра поглощения с характеристиками инициирующего излучения. Был проведён сравнительный анализ эффективности фотополимеризации ОКМ-2 при возбуждении основных полос поглощения *о*-хинонов соответствующими источниками LED@395 и LED@600 (рис. 25).

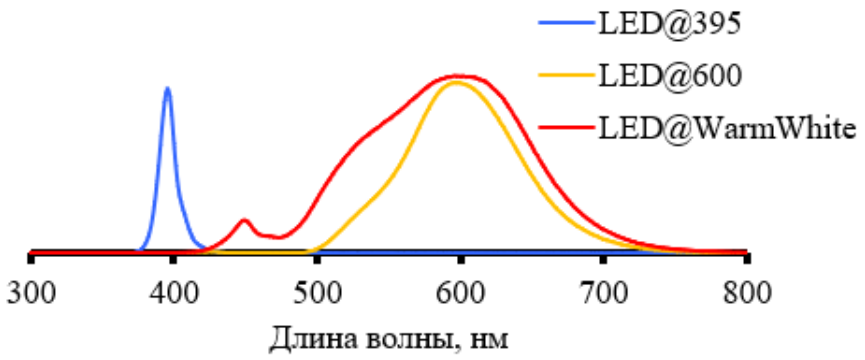


Рисунок 25. Спектры испускания светодиодных источников излучения LED@395, LED@600, LED@WarmWhite.

На рис. 26 видно, что при облучении по полосе n→π* максимальная скорость фотополимеризации проявляет высокую чувствительность к природе заместителя в положении 6 хиноидного кольца. Так, разница в W_{max} между **1b** (R_6 = H; 0.4×10^{-3} c^{-1}) и **6b** (R_6 = *t*-Bu; 3.7×10^{-3} c^{-1}) составляет 9.3 раза. Напротив, использование LED@395, возбуждающего *o*-хиноны по полосе π→π*, существенно снижает влияние заместителя: разброс W_{max} для **1b** (R_6 = H; 3.1×10^{-3} c^{-1}) и **6b** (R_6 = *t*-Bu; 12.3×10^{-3} c^{-1}) сокращается до 4 раз. Одновременно наблюдается выраженное сокращение индукционного периода: так, для **1b** и **8b'** при LED@600 значения $t_{инд}$ составляют 390 с и 158 с, соответственно, в то время как для LED@395 оба значения снижаются до 14 с. Примечательно, что несмотря на то, что ε (π →π*) / ε (n→π*) = 30, различия в эффективности инициирования для **6b** между двумя диапазонами длин волн составляют лишь 3.3 раза, что подчёркивает бóльшую эффективность n→π*-возбуждения в инициировании полимеризации, что может найти отражение при полимеризации в толстом слое.

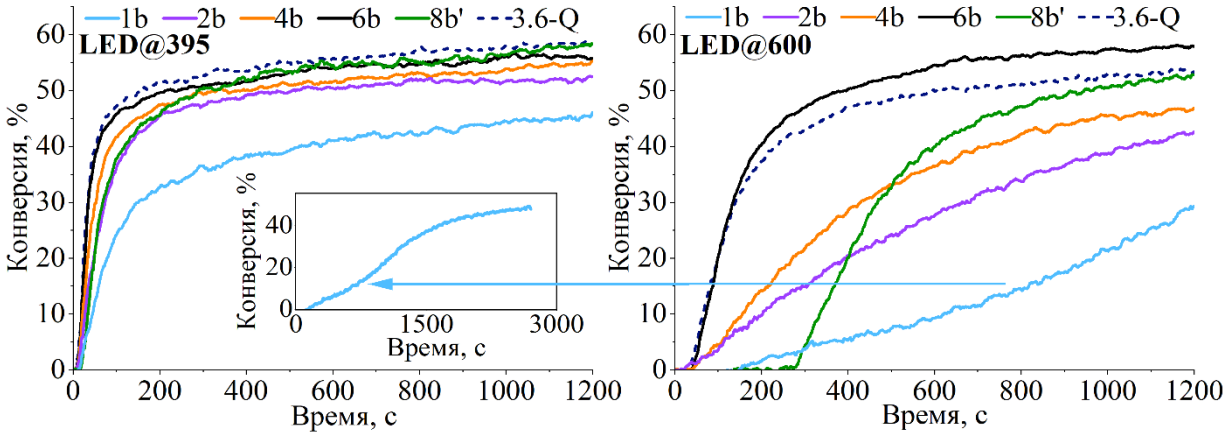


Рисунок 26. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 при облучении светодиодом LED@600 и LED@395 (5 мВт/см^2, на воздухе, толщина образца = 140 мкм; фотоинициирующие системы: [Хинон] = 2 ммоль/л, [ДМЦГА] = 100 ммоль/л).

2.8. Фотополимеризация в толстом слое композиции

Известно, что полимеризация в толстом слое может быть осуществлена при условии эффективного фотообесцвечивания композиции в области инициирующего излучения [71]. Композиции на основе системы *о*-хинон/амин интенсивно поглощают в синей части видимого диапазона, однако практически прозрачны в длинноволновой области. В результате, формируется «окно» прозрачности в диапазоне ~500–650 нм, где инициатор сохраняет слабое поглощение, тогда как используемые известные азокрасители **Azo-1**, **Azo-2** и **Azo-3** излучение не поглощают. На рис. 14 показаны спектры поглощения *о*-хинона **6b** и ряда азокрасителей. Этот факт, а также эффективное обесцвечивание в процессе фотовосстановления, позволяют предположить, что композиции на его основе могут быть использованы для получения окрашенных толстых полимерных образцов. Таким образом, в то время как стандартные дикарбонильные инициаторы (фенантренхинон, камфорхинон) непригодны в этих условиях, исследованные системы на основе *о*-хинона обеспечивают эффективную полимеризацию ТГМ-3. Это было подтверждено с использованием образцов ФПК № 1–4 на основе ТГМ-3, содержащих инициирующую систему **6b**/ДМАЭ (0.002 М/0.1 М). В образцы 2, 3 и 4 дополнительно были добавлены азокрасители **Azo3** (ε = 27000 л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$, λ_{max}=467 нм), **Azo2** (ε = 32000 л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$, λ_{max}=420 нм) и **Azo1** (ε = 28000 л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$, λ_{max}=410 нм) соответственно в концентрации 4.5×10^{-3} моль/л. Отверждение слоев композиций толщиной 3.5 см в цилиндрической форме проводилось под воздействием двух источников излучения: LED@600 и LED@395(рис. 27(В)). Излучение LED@600 находится в области прозрачности красителей и одновременно чувствительности ФИС (600-650 нм), тогда как излучение LED@395 эффективно поглощается красителями. На рис. 27(А) показаны изображения отвержденных образцов полимеров из ФПК 1–4. Полимеризация композиции 1, не содержащей красителей, как под действием УФ-излучения (образец 1b),

так и под действием длинноволнового излучения (образец 1a), происходит по всему объему ФПК с образованием полимерных объектов толщиной 3.5 см. Для композиций, содержащих красители, наблюдается иная картина. Благодаря эффективному поглощению в области 395 нм максимальная толщина отвержденного слоя составила менее 2 мм (образцы 2b-4b). С другой стороны, отверждение ФПК под воздействием LED@600 происходит по всей его толщине (образцы 2a-5a).

Отверждение ФПК, содержащей краситель, проводили в силиконовой форме «Золотая рыбка» (образец 5a) с использованием LED@600 в течение 10 мин. Полученная модель хорошо воспроизводит рельеф использованной формы. Таким образом, композиции с ФИС на основе представленного *о*-хинона также могут быть использованы для создания бесшовных цветных монолитных полимерных материалов сложной формы под воздействием света в мягких условиях.

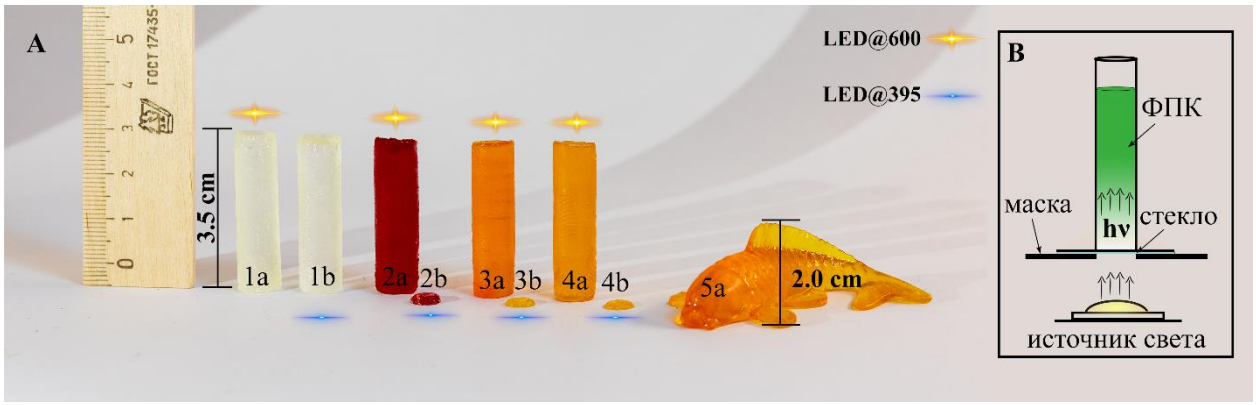
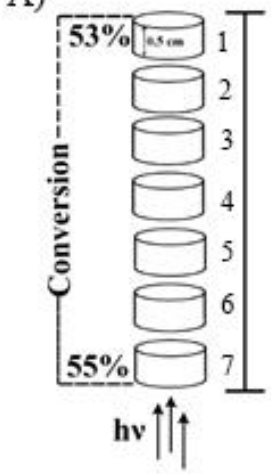


Рисунок 27. A) результаты эксперимента фотополимеризации в толстом слое ТГМ-3 на воздухе в присутствии **6b**–ДМАЭ. Образцы 1a, 1b – без красителя; 2a, 2b – **Azo3**; 3a, 3b – **Azo2**; 4a, 4b, 5a – **Azo1** (a – LED@600; b – LED@395; 25 мВт/см^2; t = 20 мин, [**6b**] = 2.0 ммоль/л, [ДМАЭ] = 100 ммоль/л. B) экспериментальная установка для получения образцов 1a-4a, 1b-4b.

А)



Б)

№ Слоя	Сторона	Средняя конверсия, %
1	фронтальная	53.2
	обратная	53.1
2	фронтальная	53.6
	обратная	54.5
3	фронтальная	54.9
	обратная	54.4
4	фронтальная	54.4
	обратная	54.9
5	фронтальная	55.2
	обратная	54.1
6	фронтальная	54.8
	обратная	54.7
7	фронтальная	55.1
	обратная	55.0

Рисунок 28. А) Схема разрезанного на цилиндры высотой 0.5 см полимерного образца 3а Б) Распределение степени конверсии по толщине отвержденного образца 3а. ([**6b**] = 2.0 ммоль/л, [ДМАЭ] = 100 ммоль/л, **[Azo2]** = 4.5 ммоль/л, LED@600)

Для количественной оценки однородности распределения степени конверсии по объёму отверждённого образца был проведён тестовый эксперимент: извлечённый полимерный образец 3а нарезался на цилиндры высотой 0.5 см, для каждого из которых методом ИК-спектроскопии определялась степень конверсии двойных связей в различных точках с обеих торцевых поверхностей (рис. 28). Определено, что на фронтальной стороне по облучению образца степень конверсии составляла 55%, а с обратной стороны образца (на толщине 3.5 см) – 53%. Близкие значения конверсии по всей толщине образца свидетельствуют об однородности формирующегося сшитого полимера.

Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что инициирующая система на основе три-*трет*-алкилзамещенных *о*-бензохинонов и третичного амина (ДМАЭ) обеспечивает эффективное и — что особенно важно — равномерное пространственное отверждение толстых слоёв фотополимерных композиций, даже в присутствии интенсивно окрашивающих азокрасителей при условии сбалансированного спектрального

согласования компонентов смеси. Согласно расчётам по ур. 2, для композиций на основе **6b** интенсивность излучения 25 мВт/см² снижается до 10 мВт/см² на глубине 3.5 см без учёта влияния процесса фотообесцвечивания в актиничной области. В то же время, реализуемый в системе механизм фотовосстановления существенно уменьшает потери светового потока, способствуя более глубокому проникновению излучения в глубину композиции, что открывает возможности для эффективного отверждения фотополимерных систем в слоях значительно большей толщины.

Глава 3. Экспериментальная часть

Реагенты и материалы

Коммерчески доступные реагенты: 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (**3.6-Q**) (99 %, «Clearsynth»), N,N-диметилэтаноламин (ДМАЭ) (98 %, «Sigma-Aldrich»), N,N-диметиланилин (ДМА) (98 %, «Sigma-Aldrich»), N,Nдиметилциклогексиламин (ДМЦГА) (98 %, «Sigma-Aldrich»), этил-4-диметиламинобензоат (99 %, «Sigma-Aldrich»), диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) (99 %, «Sigma-Aldrich»), диметакрилат α,α-бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоль (ОКМ-2) (95 %, «Reaper-NN»)- применяли без дополнительной очистки. Перхлорат тетрабутиламмония (Bu_4NClO_4, 99 %, «Aldrich») дважды перекристаллизовывали из водного этанола и высушивали в вакууме при 50 °C до постоянной массы. Толуол, ацетонитрил подвергали очистке по стандартным методикам [152].

Для проведения колоночной хроматографии использовали силикагель Macherey-Nagel (0.063-0.2 мм).

2-йодоксибензойная кислота (IBX) [153], 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин -2-ол (**1a**) [122] были синтезированы по описанным в литературе методикам.

Источники облучения

В экспериментах по фотовосстановлению и кинетике фотополимеризации использовали светодиодные источники LED@Warm White (1800 K) на базе чипа CREE Xlamp XP-G3, снабжённого светофильтром ЖС-18 для ограничения спектрального диапазона, LED@600 и LED@395. Спектр излучения источника регистрировали на спектрометре USB2000+ UV-VIS.

Методы исследования

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах «Bruker AscendTM» (300 МГц и 400 МГц) и «Bruker AscendTM» в дейтерированных растворителях ($CDCl_3$, ДМСО-d_6, C_6D_6). Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта, значения констант спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры были получены на ИК-фурье-спектрометре «ФСМ 1201» (суспензии в вазелиновом масле) в области 400—4000 $см^{-1}$, окна KBr.

Элементный анализ. C, H, N-анализ выполнен на приборе “Euro EA3000”, а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Электрохимические исследования. Окислительно-восстановительные потенциалы соединений регистрировали с применением метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате «Smartstat PS-50» в трехэлектродной конфигурации в инертной атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовался стационарный стеклоуглеродный диск диаметром 2 мм, а противоэлектродом служила платиновая проволока. В роли электрода сравнения выступал хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl/KCl (нас.), оснащённый водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала составляла 0.2 В $с^{-1}$. Измерения проводились в среде ацетонитрила. В качестве фонового электролита применяли 0.1 М раствор перхлората тетрабутиламмония $(NBu_4)ClO_4$ («Aldrich»), предварительно подвергнутого двукратной перекристаллизации из водно-этанольного раствора с последующей вакуумной сушкой при температуре 50°C на протяжении 48 часов. Концентрация *о*-бензохинона в растворе — 5 ммоль/л.

УФ- и видимая спектроскопия. Электронные спектры соединений **1b-8b** регистрировали на УФ-спектрометре СФ-56 («ЛОМО», Россия) при комнатной температуре.

Молярный коэффициент экстинкции (ε, л•моль$^{-1}$•см$^{-1}$) определяли, пользуясь законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Зависимость оптической плотности (D) от концентрации имела прямолинейный характер. Коэффициент экстинкции определялся графическим методом по тангенсу угла наклона прямой D=*f*(C)

Фотовосстановление *о*-хинонов в присутствии третичных аминов. Электронные спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-56 («ЛОМО», Россия). Растворы *о*-хинонов исследуемой серии и третичного амина в толуоле смешивали в молярном соотношении 1:50 и помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Облучение проводили с использованием LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18; плотность потока излучения в зоне реакции составляла 1.7 мВт/см². Изменение концентрации хинона в процессе фотолиза определяли спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 400 нм. Кинетические кривые фотовосстановления описывали уравнением первого порядка по отношению к хинону в пределах степени превращения до 30 %. Эффективные константы скорости фотовосстановления (k_H) рассчитывали графически по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости $\ln([D_0]/[D_\tau]) = f(\tau)$.

Для ЯМР-контроля процесса фотовосстановления в условиях, исключающих доступ света, в ЯМР-трубку помещали дегазированный раствор **6b** ($2\cdot10^{-2}$ М) и ДМАЭ ($1\cdot10^{-1}$ М) в C_6D_6, после чего ампулу герметизировали. Полученный раствор облучали в стандартных условиях (плотность потока — 1.7 мВт/см^2). Спектры ^{1}H ЯМР регистрировали до облучения, а также через 30 минут и 3 часа после начала облучения — до полного обесцвечивания раствора, что указывало на завершение реакции.

ЭПР-исследования. ЭПР-спектры радикальных продуктов фотовосстановления хинонов в присутствии ДМАЭ регистрировали на спектрометре Bruker-Magnettech MS5000 (X-диапазон) в эвакуированных ампулах диаметром 3 мм. Растворы хинонов (**6b**, **4b**, **3b** и **2b**) и ДМАЭ в бензоле предварительно дегазировали. Облучение образцов осуществляли непосредственно в резонаторе спектрометра с использованием LED@WarmWhite и фильтра ЖС-18. Параметры спектров (g-факторы, константы сверхтонкого взаимодействия) получали путём компьютерного моделирования с применением программного пакета EasySpin 6.0.6 [154].

Однофотонная полимеризация. Кинетику фотополимеризации мономеров (метакрилатов: ОКМ-2, ТГМ-3) исследовали методом FTIR-спектроскопии. Спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 («Симэкс», Россия) с использованием приставки ATR-A с алмазным элементом в диапазоне 500–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Композицию готовили растворением *о*-хинона (**1b** – **8b**) и донора водорода (амина: ДМАЭ, ДМА, ДМЦГА, этил-4-диметиламинобензоат) непосредственно в мономере. Каплю полученного состава наносили на поверхность алмазного элемента, накрывая покровным стеклом; толщину слоя фиксировали на уровне 140 мкм с помощью демпфирующей прокладки. Облучение проводили LED-источником (LED@600, LED@WarmWhite со светофильтром ЖС-18 или LED@395) при плотности потока 5 $мВт/см^2$. Степень превращения мономера рассчитывали по изменению отношения интенсивностей полосы валентных колебаний C=C связи метакрилата (ν = 1636 $см^{-1}$) и полосы деформационных колебаний CH_3-группы (ν = 1453 $см^{-1}$), используемой в качестве внутреннего стандарта. Для количественной оценки применяли метод базовой линии; на основе полученных данных строили кинетические кривые фотополимеризации [155, 156]. Каждая кинетическая кривая полимеризации представляет собой средний результат трех экспериментов, отличающихся

максимальной скоростью поверхностной полимеризации и ограничивающей конверсию не более чем на 5 %.

Проведение фотополимеризации в толстом слое. Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением **6b**, ДМАЭ и красителя в ТГМ-3 в следующих концентрациях: 2 ммоль/л хинона, 100 ммоль/л ДМАЭ и 0 или 4.5 ммоль/л красителя. Были исследованы четыре состава: состав 1: без красителя; состав 2: с **Azo3**; состав 3: с **Azo2**; состав 4: с **Azo1**. Полимеризацию толстых слоёв проводили в полимерном реакторе в виде трубки диаметром 10 мм, изготовленной из PLA-пластика методом 3D-печати, в воздушной атмосфере. Облучение осуществляли LED@600, LED@395. Расстояние между источником света и дном трубки фиксировали таким образом, чтобы плотность потока излучения у дна составляла 25 мВт/см². Продолжительность облучения — 20 минут.

Полимерные стекла получали методом фотополимеризации. Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением в ОКМ-2 и ТГМ-3 фотоинициирующих систем **6b**/ДМАЭ и **3.6-Q**/ДМАЭ ([хинон] - $2.0 \cdot 10^{-3}$, [ДМАЭ] - $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль•л–1). Полимерные стекла изготавливали из ФПК, выдержанных в темноте в течение 1 ч и 5 сут. Для получения стекла композицию заливали в форму, состоящую из двух силикатных стекол с демпферирующей прокладкой, толщина слоя ФПК h = 2 мм. Формы с залитыми в них композициями облучали LED@WarmWhite (5 мВт/см^2) в течение 1 ч, затем проводили регистрацию электронных спектров поглощения и фотографировали полученные полимерные стекла.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Для рентгеноструктурных исследований монокристаллов применялся дифрактометр «Bruker D8 Quest». Данные по интенсивности были собраны и интегрированы с помощью программ APEX2 и SMART [157]. Структуры определены прямыми методами по «dual-space» алгоритму с использованием программы SHELXTL [158, 159]. Поправки на поглощение учтены с использованием программы SADABS [160,

161]. Все неводородные атомы были найдены из дифференциальных карт Фурье и уточнены анизотропно. Структуры (кроме **4b** и **8b'**) задепонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC: **8b** (2142058), **6b** (2142057), **7a** (2142056). Кристаллографические данные для полученных соединений, а также основные детали рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур приведены в таблице **9**.

Таблица 9. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений.

Параметр	**8b**	**6b**	**7a**	**8b'**	**4b**
Брутто-формула	$C_{24}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{26}O_2$	$C_{19}H_{30}O$	$C_{38}H_{48}O_4$	$C_{17}H_{24}O_2$
M	352.49	274.39	274.43	568.76	260.36
Температура, *K*	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр. группа	P2(1)	P2(1)	P-1	Pnma	*Pca2*
a, Å	6.5039(2)	5.9971(5)	14.0868(6)	11.1114(9)	19.4724(15)
b, Å	21.4240(7)	19.5989(15)	14.5367(6)	33.041(3)	5.8756(4)
c, Å	14.3529(5)	13.8438(10)	19.9950(9)	8.4272(7)	13.1186(6)
α, º	90	90	109.342(2)	90	90
β, º	99.2610(10)	90.628(3)	97.588(2)	90	90
γ, º	90	90	109.642(2)	90	90
V, Å^3	1973.86(11)	1627.1(2)	3499.5(3)	3093.9(4)	1500.94(19)

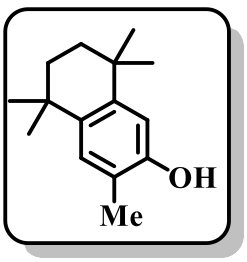
Z	4	4	8	4	4
ρ(выч.), г/см^3	1.186	1.120	1.042	1.221	1.152
μ, мм$^{-1}$	0.073	0.071	0.062	0.077	0.073
Размер кристалла [мм]	0.545 x 0.440 x 0.346	0.400 x 0.140 x 0.020	0.660 x 0.460 x 0.430	0.258 x 0.181 x 0.052	0.180 x 0.060 x 0.020
F(000)	768	600	1216	1232	568
Область сбора данных по 2θ, град	2.384–27.999	2.078–25.093	2.197–28.760	2.466 – 26.443	2.092 – 30.029
Число отражений измеренных/независимых	25079 / 4763	18630 / 2847	48393 / 18045	25385 / 3234	22419 / 4378
R_{int}	0.0275	0.1036	0.0319	0.1759	0.1434
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0465 0.1181	0.0914 0.1536	0.0666 0.1661	0.1738 0.2370	0.0689 0.1434
R_1 (по всем данным)	0.0551 0.1222	0.1436 0.1696	0.0942 0.1836	0.2573 0.2659	0.1018 0.1603

wR_2 (по всем данным)					
S	1.032	1.017	1.019	1.363	1.007
Остаточн. электрон. плотность (max/min), *e*/Å^3	0.462/-0.222	0.239/-0.251	0.651/-0.496	0.421/-0.367	0.226/-0.246

Синтез соединений

Синтез фенольных соединений

3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол(2a)

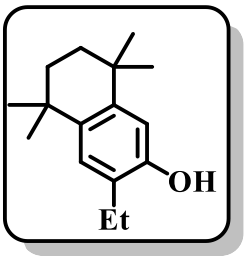


К раствору *о*-крезола (98 ммоль) в CH_2Cl_2 при 0 °C добавляли 2,5-дихлор-2,5-диметилгексан (110 ммоль) и бромид алюминия (30 ммоль). Охлаждение до 0 °C поддерживали в течение 1 ч, после чего реакция протекала при комнатной температуре в течение последующих 6 ч. Затем к реакционной смеси порционно добавляли воду (4×30 мл), экстрагировали гексаном, промывали водой (3×200 мл) и упаривали растворитель на роторе. После удаления растворителя получали твёрдую массу белого цвета.

Выход 96%. $T_{пл.}$ 125-126 °C. Вычислено для $C_{15}H_{22}O$ (%): C 82.52; H 10.16. Найдено (%): C 82.49; H 10.19. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.25 (c, 12H, CH_3), 1.66 (c, 4H, CH_2), 2.23 (c, 3H, CH_3), 4.55 (c, 1H, OH), 6.72 (c, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.05 (c, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 15.52, 31.83, 31.97, 33.52, 34.02, 35.09, 35.22, 112.34, 121.11, 128.93, 137.16, 144.07, 151.44. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3281 (с) (-OH), 2470 (сл), 1621 (ср), 1587

(ср), 1507 (с), 1402 (с), 1332 (с), 1313 (с), 1278 (с), 1256 (с), 1179 (ср), 1149 (с), 1112 (ср), 1083 (ср), 1048 (ср), 1016 (с), 952 (ср), 885 (с), 867 (ср), 848 (ср), 815 (ср), 781 (ср), 689 (ср), 641 (с), 617 (ср), 548 (ср), 510 (сл).

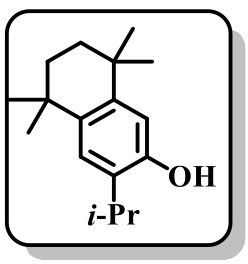
3-этил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (3а)



К раствору 2-этилфенола (98 ммоль) в метиленхлориде при 0 °С добавляли 2,5-дихлор-2,5-диметилгексан (110 ммоль) и бромид алюминия (30 ммоль). Охлаждение до 0 °С поддерживали в течение 1 ч, после чего реакция протекала при комнатной температуре в течение последующих 6 ч. Затем к реакционной смеси порционно добавляли воду (30×4), экстрагировали гексаном, промывали водой (3×200 мл) и упаривали растворитель на роторе. После удаления растворителя получали твёрдую массу белого цвета.

Выход 21.6 г (95%). $T_{пл.}$ 92-93 °С. Вычислено для $C_{16}H_{24}O$ (%): C 82.70; H 10.41. Найдено (%): C 82.69; H 10.53. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.21–1.24 (м, 3H, CH_3), 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.27 (с, 6H, CH_3), 1.66 (с, 4H, CH_2), 2.61 (кв, 2H, J = 7.5 Гц, CH_2), 4.55 (с, 1H, OH), 6.69 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.06 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 14.03, 22.85, 31.83, 32.01, 33.63, 34.01, 35.10, 35.27, 112.51, 127.14, 137.22, 143.85, 151.02. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3274 (с) (-OH), 1620 (ср), 1583 (ср), 1506 (с), 1410 (с), 1315 (с), 1289 (ср), 1253 (с), 1197 (ср), 1148 (с), 1113 (ср), 1083 (ср), 1061 (ср), 1048 (ср), 1017 (ср), 965 (сл), 943 (ср), 893 (с), 867 (ср), 846 (ср), 795 (ср), 638 (ср), 616 (ср), 550 (ср), 502 (сл).

3-изопропил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (4а)

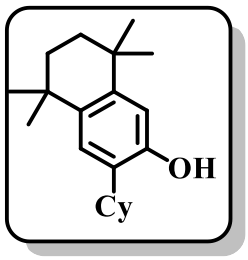


К 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-олу (10 ммоль) в *н*-гексане (20 мл) при комнатной температуре добавляли изопропиловый спирт в 10-кратном мольном избытке. К полученной системе по каплям добавляли хлорную кислоту (1.2 мл). Затем реакционную смесь нагревали до 60 °С в

течение 16 ч, после чего экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой (3×200 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали растворитель. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — н-гексан:диэтиловый эфир, 50:1). После удаления растворителя получали осадок белого цвета.

Выход 2.0 г (80%). $T_{пл.}$ 56-57 °C. Вычислено для $C_{17}H_{26}O$ (%): C 82.87; H 10.64. Найдено (%): C 82.86; H 10.50. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.26 (с, 6H, CH_3), 1.27 (д, J = 6.8 Гц, 6H, CH_3), 1.66 (с, 4H, CH_2), 3.13 (септ, 1H, J = 6.80 Гц, CH), 4.41 (с, 1H, OH), 6.66 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.10 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 22.63, 27.21, 31.82, 32.04, 33.77, 33.96, 35.13, 35.33, 112.59, 124.28, 131.60, 137.16, 143.42, 150.48. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3300 (с) (-OH), 1645 (сл), 1617 (с), 1582 (ср), 1505 (с), 1410 (с), 1360 (с), 1337 (с), 1309 (ср), 1253 (с), 1198 (с), 1167 (с), 1116 (с), 1084 (ср), 1073 (ср), 1048 (ср), 1023 (ср), 994 (с), 950 (сл), 922 (сл), 893 (с), 866 (ср), 843 (ср), 784 (с), 697 (сл), 663 (сл), 613 (ср), 555 (сл).

5,5,8,8-тетраметил-3-циклогексил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (5a)

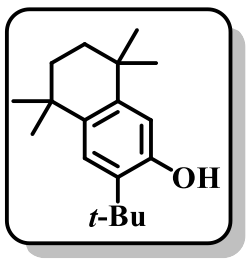


К 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-олу (10 ммоль) в *н*-гексане (10 мл) при комнатной температуре добавляли двукратный избыток циклогексена (20 ммоль). К полученной системе при перемешивании по каплям добавляли хлорную кислоту (1.5 мл). Затем реакционную смесь нагревали до 80 °C в течение 24 ч. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — *н*-гексан:диэтиловый эфир, 30:1). После удаления растворителя получали осадок белого цвета.

Препаративный выход 1.2 г (43%). $T_{пл.}$ 133-134 °C. Вычислено для $C_{20}H_{30}O$ (%): C 83.86; H 10.56. Найдено (%): C 83.88; H 10.74. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.27 (с, 6H, CH_3), 1.29 (с, 6H, CH_3), 1.37–1.55 (м, 5H, -Cy),

1.68 (с, 4H, CH_2), 1.73–2.00 (м, 5H, -Cy), 2.67–2.83 (м, 1H, CH), 4.50 (с, 1H, OH), 6.69 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.11 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 26.32, 27.05, 31.80, 32.04, 33.15, 33.75, 33.94, 35.12, 35.33, 37.47, 112.58, 124.76, 130.90, 137.13, 143.31, 150.38. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3151 (с) (-OH), 1616 (ср), 1575 (сл), 1503 (с), 1415 (с), 1361 (ср), 1304 (ср), 1266 (ср), 1240 (с), 1209 (ср), 1150 (с), 1118 (ср), 1020 (ср), 987 (ср), 953 (сл), 881 (ср), 867 (ср), 784 (ср), 662 (ср), 622 (сл), 548 (сл), 525 (сл).

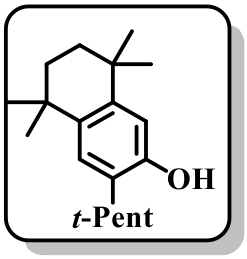
3-(*трет*-Бутил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (6a)



Соединение 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (10 ммоль) растворяли в гексане (20 мл) и добавляли *трет*-бутиловый спирт (100 ммоль) в 10-кратном мольном избытке. К реакционной смеси по каплям добавляли концентрированную серную кислоту (20 ммоль). Затем смесь перемешивали в течение 16 ч при 60 °C, после чего экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой (3×200 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали растворитель. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 60:1). Растворитель удаляли на роторном испарителе.

Выход 1.8 г (70%). Твердое вещество белого цвета. $T_{пл.}$ 105–107 °C. Вычислено для $C_{18}H_{28}O$ (%): C 83.02; H 10.84. Найдено (%): C 83.14; H 11.04. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.22–1.29 (м, 12H, CH_3), 1.40 (с, 9H, *t*-Bu), 1.65 (с, 4H, CH_2), 4.50 (с, 1H, OH), 6.55 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.16 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 29.37, 29.78, 31.73, 32.01, 33.78, 34.35, 35.11, 35.41, 113.80, 125.05, 133.35, 136.53, 143.55, 151.70. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3284 (с) (-OH), 2952 (с), 1603 (с), 1507 (с), 1390 (с), 1348 (с), 1257 (с), 1213 (с), 1151 (ср), 1115 (ср), 1091 (с), 1037 (сл), 1012 (сл), 974 (ср), 880 (ср), 858 (ср), 818 (сл), 760 (сл), 540 (сл), 480 (сл).

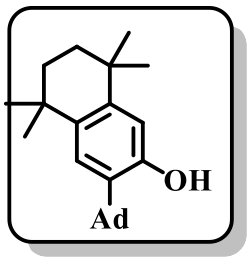
3-(2-метилбут-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (7a)



Соединение 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (15 ммоль) растворяли в гексане (20 мл) и добавляли 2-метилбут-2-иловый спирт (150 ммоль). К реакционной смеси прикапывали концентрированную серную кислоту (30 ммоль). Далее смесь перемешивали в течение 16 ч при 60 °C. По завершении экстрагировали гексаном, промывали водой (3×200 мл), сушили над Na_2SO_4, удаляли растворитель на роторном испарителе. Целевой продукт выделяли перекристаллизацией из гексана. Бесцветные кристаллы.

Препаративный выход 40 % (1.6 г). $T_{пл.}$ 39–40 °C. Вычислено для $C_{19}H_{30}O$ (%): C 83.15; H 11.02. Найдено (%): C 83.19; H 11.16. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 0.70 (т, 3H, J = 7.5 Гц, CH_3–CH_2), 1.24 (с, 12H, CH_3), 1.35 (с, 6H, CH_3), 1.64 (с, 4H, CH_2), 1.81 (кв, 2H, J = 7.5 Гц, CH_2), 4.47 (с, 1H, OH), 6.52 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.09 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 9.42, 27.52, 31.74, 32.01, 33.55, 33.71, 33.74, 35.13, 35.40, 37.86, 113.67, 126.29, 131.71, 136.37, 143.40, 151.63. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3280 (с) (-OH), 1611 (ср), 1567 (ср), 1513 (с), 1397 (с), 1306 (с), 1240 (ср), 1105 (с), 1084 (ср), 1045 (ср), 1024 (ср), 988 (с), 957 (ср), 933 (ср), 912 (ср), 895 (с), 866 (с), 850 (ср), 781 (с), 640 (ср), 509 (сл), 493 (сл).

3-(адамантан-1-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (8a)



Соединение 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ол (10 ммоль) растворяли в трифторуксусной кислоте (10 мл) и добавляли 1-адамантанол (15 ммоль). Смесь перемешивали в течение 1 ч при 60 °C. Выпавший осадок светло-серого цвета отфильтровывали, промывали холодной трифторуксусной кислотой (2 мл) и большим количеством воды и сушили на воздухе.

Препаративный выход 78% (2.63 г). Твердое вещество светло-серого цвета. $T_{пл.}$ 205–206 °C. Вычислено для $C_{24}H_{34}O$ (%): C 85.15; H 10.12. Найдено (%): C 85.11; H 10.33. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.26 (с, 6H, CH_3), 1.65 (с, 4H, CH_2), 1.77–1.80 (м, 6H, CH_2 (Ad)), 2.07–2.10 (м, 3H, CH (Ad)), 2.11–2.14 (м, 6H, CH_2), 3.89 (с, 1H, OH), 6.54 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$), 7.12 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 29.07, 31.71, 32.02, 33.75, 33.83, 35.08, 35.40, 36.50, 37.09, 40.77, 113.98, 124.96, 133.72, 136.64, 143.29, 151.89. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3280 (с) (-OH), 1613 (ср), 1503 (ср), 1399 (с), 1235 (с), 1154 (ср), 1146 (ср), 1101 (сл), 1055 (сл), 976 (сл), 883 (сл), 875 (сл), 777 (сл), 658 (сл), 544 (сл).

Синтез о-бензохинонов **1b-8b**

Методика 1 (SeO_2 в качестве окислителя)

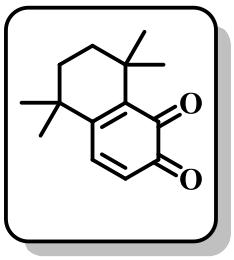
В реакционную колбу помещали фенол **2a–8a** (3 ммоль) и растворяли в безводной уксусной кислоте (20 мл). Затем при перемешивании добавляли диоксид селена (15 ммоль). Реакционную смесь нагревали до 100 °C и выдерживали при данной температуре в течение 16 ч под обратным холодильником. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали от избытка диоксида селена, фильтрат экстрагировали смесью гексана и диэтилового эфира, органический слой последовательно промывали водой (3 × 100 мл), сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали растворитель на роторном испарителе. Индивидуальный продукт выделяли либо перекристаллизацией из гексана, либо колоночной хроматографией на силикагеле.

Методика 2 (IBX в качестве окислителя)

В реакционную колбу загружали фенол **1a–8a** (3 ммоль) и растворяли в смеси хлороформа и метанола (3:2 по объёму, общим объёмом 15 мл). При интенсивном перемешивании и комнатной температуре порциями добавляли 2-йодоксибензовую кислоту (IBX, 3.3 ммоль). Реакционную смесь

выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч. По окончании реакции смесь разбавляли диэтиловым эфиром (20 мл), промывали водой (3 × 100 мл), органический слой сушили над безводным Na_2SO_4, фильтровали и упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле или перекристаллизацией из подходящего растворителя (обычно гексан/эфир).

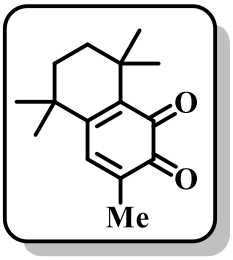
5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (1b)



По методике 2: Препаративный выход 60% (0.41 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — дихлорметан).

Мелкокристаллическое вещество красного цвета. $T_{пл.}$ 116-117°C. Вычислено для $C_{14}H_{18}O_2$ (%): C 77.03; H 8.31. Найдено (%): C 77.19; H 8.42. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.17 (с, 6H, CH_3), 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.49–1.52 (м, 2H, CH_2), 1.57–1.60 (м, 2H, CH_2), 6.30 (д, 1H, J = 10.4 Гц, C_q-H), 7.11 (д, 1H, J = 10.4 Гц, C_q-H). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 27.26, 28.00, 34.09, 34.48, 35.29, 36.39, 127.92, 142.12, 143.98, 153.50, 180.13, 180.56. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1681 (с) (C=O), 1656 (с) (C=O), 1614 (с), 1551 (с), 1410 (с), 1391 (с), 1311 (с), 1290 (с), 1245 (с), 1199 (с), 1180 (с), 1085 (ср), 1049 (с), 1010 (с), 930 (с), 895 (ср), 877 (с), 844 (с), 797 (с), 774 (ср), 626 (с), 580 (ср), 547 (сл), 498 (сл).

3,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (2b)



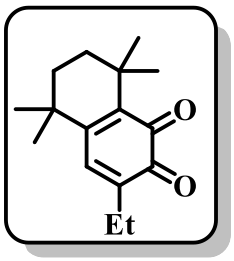
По методике 1: Препаративный выход 35% (0.24 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

По методике 2: Препаративный выход 62% (0.43 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

Мелкокристаллическое вещество красно-зелёного цвета. $T_{пл.}$ 98-99 °C. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_2$ (%): C 77.55; H 8.68. Найдено (%): C 77.50; H 8.68.

Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.17 (с, 6H, CH_3), 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.46–1.62 (м, 4H, CH_2), 1.94 (с, 3H, CH_3), 6.82 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 15.26, 27.25, 27.96, 34.09, 34.20, 35.24, 36.36, 136.56, 137.73, 141.40, 154.35, 180.66, 181.14. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1672 (с) (C=O), 1663 (с) (C=O), 1649 (с), 1561 (с), 1313 (ср), 1291 (ср), 1260 (ср), 1220 (ср), 1198 (с), 1081 (ср), 1031 (ср), 931 (ср), 907 (ср), 874 (ср), 774 (ср), 666 (ср), 601 (ср), 492 (ср).

3-этил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (3b)

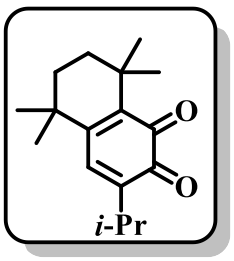


По методике 1: Препаративный выход 40% (0.28 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 50:1).

По методике 2: Препаративный выход 65% (0.44 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 30:1).

Мелкокристаллическое вещество красно-зелёного цвета. $T_{пл.}$ 58-59 °C. Вычислено для $C_{16}H_{22}O_2$ (%): C 78.01; H 9.00. Найдено (%): C 78.00; H 9.10. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.09 (т, 3H, J = 7.5 Гц, CH_3), 1.17 (с, 6H, CH_3), 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.45–1.61 (м, 4H, CH_2), 2.34 (кв, 2H, J = 7.5 Гц, CH_2), 6.78 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 12.43, 22.21, 27.25, 27.94, 34.06, 34.22, 35.33, 36.35, 136.08, 141.22, 142.04, 154.33, 180.80, 180.84. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1859 (сл), 1677 (с) (C=O), 1655 (с) (C=O), 1364 (с), 1338 (с), 1314 (с), 1295 (с), 1287 (с), 1269 (с), 1258 (с), 1251 (ср), 1199 (с), 1163 (ср), 1082 (ср), 1067 (с), 1049 (ср), 1021 (с), 934 (с), 890 (ср), 866 (с), 838 (ср), 799 (ср), 771 (ср), 662 (ср), 618 (с), 531 (сл), 493 (сл).

3-изопропил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (4b)

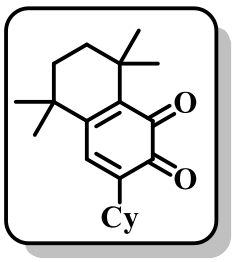


По методике 1: Препаративный выход 49% (0.35 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 50:1).

По методике 2: Препаративный выход 55% (0.42 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 50:1).

Мелкокристаллическое вещество темно-зелёного цвета. $T_{пл.}$ 96–97 °C. Вычислено для $C_{17}H_{24}O_2$ (%): C 78.42; H 9.29. Найдено (%): C 78.42; H 9.32. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.11 (д, 6H, J = 6.9 Гц, CH_3), 1.18 (с, 6H, CH_3), 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.47–1.63 (м, 4H, CH_2), 2.91 (септ, 1H, J = 6.9 Гц, CH), 6.78 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 21.42, 27.21, 27.24, 27.90, 34.02, 34.23, 35.42, 36.32, 134.47, 141.10, 146.33, 154.28, 180.47, 180.92. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1862 (ср), 1682 (с) (C=O), 1672 (с) (C=O), 1651 (с), 1561 (с), 1408 (с), 1385 (с), 1365 (с), 1358 (с), 1327 (с), 1287 (ср), 1259 (с), 1205 (с), 1165 (ср), 1117 (ср), 1101 (ср), 1078 (ср), 1049 (ср), 1011 (ср), 940 (с), 931 (ср), 897 (ср), 883 (ср), 839 (ср), 767 (ср), 697 (сл), 686 (сл), 639 (сл), 608 (ср), 532 (сл), 497 (сл), 484 (сл).

Синтез 5,5,8,8-тетраметил-3-циклогексил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диона (5b)



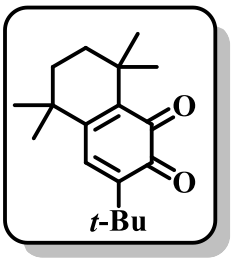
По методике 1: Препаративный выход 45% (0.39 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 20:1).

По методике 2: Препаративный выход 60% (0.5 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана. Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — гексан:диэтиловый эфир, 20:1).

Мелкокристаллическое вещество темно-зелёного цвета. $T_{пл.}$ 116–117°C. Вычислено для $C_{20}H_{28}O_2$ (%): C 79.96; H 9.39. Найдено (%): C 79.94; H 9.42. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.13- 1.21 (м, 8H, CH_3 + -Cy), 1.22-1.28 (м,

8H, -CH_3 + -Cy), 1.33-1.41 (м, 1H, -Cy), 1.47–1.62 (м, 4H, CH_2), 1.68–1.83 (м, 5H, -Cy), 2.52–2.64 (м, 1H, -Cy), 6.74 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 26.00, 26.33, 27.23, 27.89, 32.09, 33.99, 34.22, 35.41, 36.31, 36.68, 134.88, 140.96, 145.64, 154.36, 180.48, 181.01. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1672 (с) (C=O), 1653 (с) (C=O), 1556 (ср), 1405 (с), 1393 (с), 1361 (ср), 1335 (ср), 1312 (ср), 1267 (ср), 1200 (ср), 1076 (ср), 1046 (ср), 1005 (ср), 956 (ср), 932 (ср), 901 (ср), 891 (ср), 871 (ср), 800 (ср), 779 (сл), 653 (сл), 609 (ср), 593 (сл), 492 (сл), 480 (сл).

3-(*трет*-бутил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (6b)

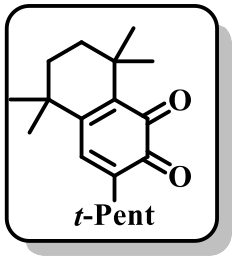


По методике 1: Препаративный выход 50% (0.41 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

По методике 2: Препаративный выход 80% (0.66 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

Тёмно-зелёные кристаллы. $T_{пл.}$ 124–125 °C. Вычислено для $C_{18}H_{26}O_2$ (%): C 78.79; H 9.55. Найдено (%): C 78.62; H 9.61. Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.17 (с, 6H, CH_3), 1.23 (с, 9H, CH_3), 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.48–1.60 (м, 4H, CH_2), 6.84 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 27.28, 27.86, 29.08, 33.98, 34.29, 34.95, 35.53, 36.27, 135.07, 141.63, 148.13, 154.42, 180.47, 180.93. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1681 (с) (C=O), 1654 (с) (C=O), 1603 (с), 1557 (ср), 1397 (с), 1360 (с), 1306 (с), 1265 (с), 1229 (с), 1179 (с), 1125 (ср), 1084 (ср), 1016 (ср), 989 (ср), 951 (сл), 938 (ср), 932 (сл), 849 (ср), 827 (сл), 779 (ср), 605 (сл), 551 (сл), 503 (сл).

3-(2-метилбут-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (7b)

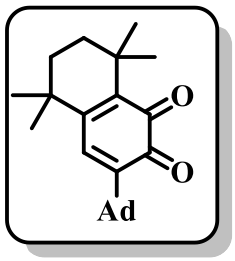


По методике 1: Препаративный выход 35% (0.33 г). Целевой продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент — н-гексан:диэтиловый эфир, 20:1)

По методике 2: Препаративный выход 52% (0.45 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

Мелкокристаллическое вещество темно-зелёного цвета. $T_{пл.}$ 90–91 °C. Вычислено для $C_{19}H_{28}O_2$ (%): C 79.12; H 9.79. Найдено (%): C 79.10; H 10.00. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 0.67 (т, 3H, J = 7.45 Гц, CH_3), 1.18–1.19 (м, 12H, CH_3), 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.52–1.59 (м, 4H, CH_2), 1.68–1.70 (кв, 2H, J = 7.48 Гц, CH_2), 6.80 (с, 1H, C-$H_{Ар.}$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 9.19, 26.78, 27.30, 27.91, 32.97, 34.01, 34.31, 35.51, 36.29, 38.60, 136.77, 141.58, 146.79, 154.41, 180.70, 181.20. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1682(с) (C=O), 1661 (с) (C=O), 1559 (ср), 1337 (ср), 1318 (с), 1250 (с), 1208 (с), 1076 (ср), 1043 (ср), 1009 (с), 999 (ср), 933 (ср), 776 (ср), 766 (ср), 741 (ср), 636 (сл), 600 (ср), 546 (сл).

3-(адамантан-1-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-дион (8b)



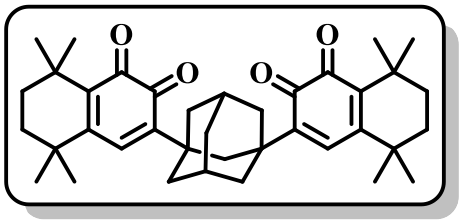
По методике 1: Препаративный выход 52% (0.55 г). Продукт выделяли перекристаллизацией из гексана.

По методике 2: Выход по ЯМР спектру 5%.

Темно-зелёные кристаллы. $T_{пл.}$ 155–156 °C. Вычислено для $C_{24}H_{32}O_2$ (%): C 81.77; H 9.15. Найдено (%): C 81.75; H 9.28. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.18 (с, 6H, CH_3), 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.51–1.57 (м, 4H, CH_2), 1.72–1.75 (м, 6H, CH_2 (Ad)), 1.86–1.89 (м, 6H, CH_2 (Ad)), 2.02–2.05 (м, 3H, CH (Ad)), 6.75 (с, 1H, C-HAр.). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 27.33, 27.88, 28.48, 33.96, 34.34, 35.59, 36.30, 36.70, 37.36, 40.55, 135.40, 141.44, 148.37, 154.55, 180.38, 181.20. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1671 (с) (C=O), 1656 (с) (C=O), 1559 (ср), 1312 (ср), 1248 (ср), 1196 (ср), 1161 (ср), 1103 (ср),

1084 (ср), 1045 (сл), 1007 (ср), 976 (ср), 926 (ср), 914 (ср), 872 (ср), 845 (сл), 812 (сл), 619 (ср), 588 (ср), 507 (сл).

3,3'-((1s,3s,5r,7r)-адамантан-1,3-диил)бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафтален-1,2-дион) (8b')



К фенолу **8a** (3 ммоль), растворенному в хлороформ/метанол (3:2), порционно добавляли IBX (6 ммоль) при комнатной температуре. По мере добавления 2-йодоксибензойной кислоты, раствор приобретал насыщенный красно-зелёный цвет. Реакция протекала в течение двух часов при интенсивном перемешивании. Далее реакционная смесь упаривалась на роторе. Целевой продукт получали перекристаллизацией. В качестве растворителя использовали раствор ДМСО/$CHCl_3$ (2:1). Соединение **8b'** было получено в виде темно-зеленых игольчатых кристаллов с выходом 92%. $T_{пл}$=248-249°C.

Вычислено для $C_{38}H_{48}O_4$ (%): C, 80.24; H, 8.51 Найдено (%): C,80.26; H,8.55. Спектр ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ: 1.18 (с, 12H, CH_3), 1.24 (с, 12H, CH_3), 1.45-1.62 (м, 8H, CH_2), 1.72 (с,2H, $CH_{2\text{-}Ad}$), 1.78-1.97 (м,8H, Ad), 2.02 (с,2H, CH_2-$_{Ad}$), 2.20 (с,2H, CH_2-$_{Ad}$), 6.77 (с,2H, $C_{Ar}H$). Спектр ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ: 27.36, 27.85, 28.69, 33.99, 34.26, 35.61, 35.81, 36.21, 37.87, 39.63, 42.75, 135.87, 141.70, 147.26, 154.50, 180.27, 180.88. ИК спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1680 (с) (C=O), 1653 (с) (C=O), 1620 (с) (C=O), 1568 (ср), 1254 (ср), 1222 (ср), 1199 (с), 1118 (ср), 1050 (ср), 1009 (ср), 975 (ср), 942 (сл), 931 (ср), 912 (ср), 877 (ср), 871 (ср), 813 (сл), 704 (сл), 617 (ср), 601 (ср), 487 (сл).

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.

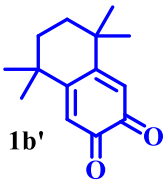
2) **Показано**, что синтезированные *о*-бензохиноны фотовосстанавливаются под действием видимого излучения в присутствии третичных аминов. Величина k_H экстремально зависит от редокс-характеристик пары хинон – амин. На примере поли(*трет*-алкил)-*о*-бензохинонов с близкими редокс характеристиками **установлено**, 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.

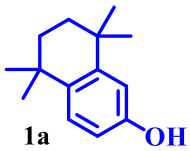
3) На примере пары 6-(*трет*-бутил)-3,4-ди(*трет*-алкил)-*о*-бензохинон – N,N-диметилэтаноламин **впервые идентифицирован** продукт превращения амина - 3-метилоксазолидин, образующийся в реакции фотовосстановления хинона вместе с соответствующим пирокатехином в мольном соотношении 1:1.

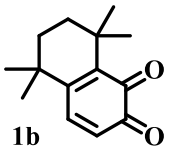
4) **Показано,** что синтезированные *о*-бензохиноны в присутствии третичных аминов инициируют радикальную фотополимеризацию. **Установлено**, что максимальная скорость фотополимеризации диметакрилатов ОКМ-2 и ТГМ-3 возрастает с ростом стерических констант Чартона заместителей в положении 6 хиноидного 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-х суток до 3-х месяцев.

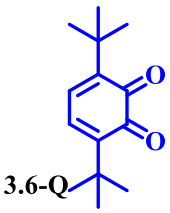
5) **Реализовано** фотоотверждение композиции с фотоинициатором на основе нового *о*-бензохинона в слое толщиной 35 мм без- и в присутствии азокрасителей, поглощающих в синей и зеленой областях спектра. Получены образцы бесцветных и окрашенных полимеров с одинаковой по всему объёму конверсией мономера. **Продемонстрирована** возможность получения бесшовных окрашенных монолитных полимерных изделий сложной формы.

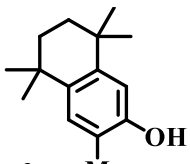
Приложение

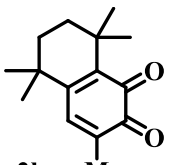


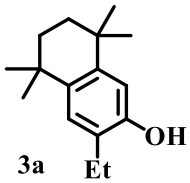


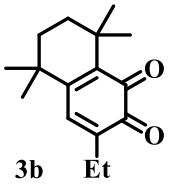


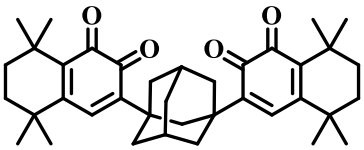




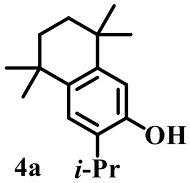


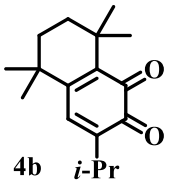


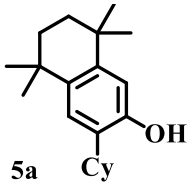


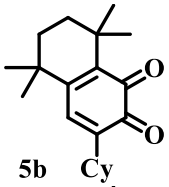


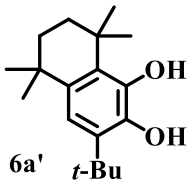
8b'

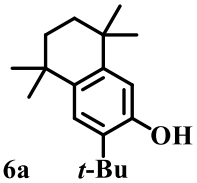


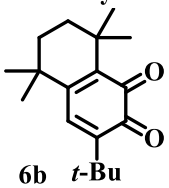


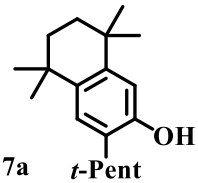


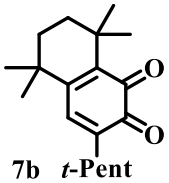


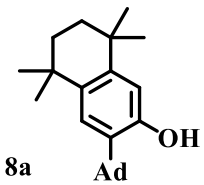


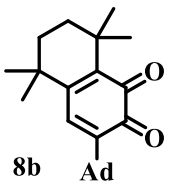












Список сокращений

ДМА – N,N-диметиланилин

ДМАЭ – N,N-диметилэтаноламин

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМЦГА – N,N-диметилциклогексиламин

ММА – метилметакрилат

нас.к.э. – насыщенный каломельный электрод

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

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГМ-3 – диметакрилат триэтиленгликоля

ФБН – фенил-трет-бутилнитрон

ФИ – фотоинициатор

ФИС – фотоинициирующая система

ФПК – фотополимеризующаяся композиция

ЦВА – цикловольтамперометрия

ЭДБ – этил-4-диметиламинобензоат

3.6-Q – 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон

FTIR – Frustrated Total Internal Reflection

IBX – 2-йодоксибензойная кислота

Список литературы

1. Kraśkiewicz, A. Novel solvent-free UV-photocurable varnish coatings based on acrylic telomers – Synthesis and properties / A. Kraśkiewicz, A. Kowalczyk, K. Kowalczyk, B. Schmidt // Progress in Organic Coatings. – 2023. – V. 175. – Article number 107365.

2. Khudyakov, I. V. Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems / I. V. Khudyakov // Progress in Organic Coatings. – 2018. – V. 121. – P. 151−159.

3. Zhang, L. One-pot efficient synthesis of amino-functionalized polyurethane capsules via photopolymerization for self-healing anticorrosion coatings / L. Zhang, Y. Chen, K. Wu, G. Sun, R. Liu, J. Luo // Progress in Organic Coatings. – 2024. – V. 189. – Article number 108348.

4. Besse, V. Photopolymerization study and adhesive properties of self-etch adhesives containing bis(acyl)phosphine oxide initiator / V. Besse, M. A. Derbanne, T. N. Pham, W. D. Cook, L. Le Pluart // Dental Materials. – 2016. – V. 32, № 4. – P. 561−569.

5. Pi, J. Enhancing adhesive strength and durability: Exploring the benefits of upconversion particle-assisted near-infrared photopolymerization / J. Pi, P. Hu, K. Yu, C. Zhang, R. Liu, X. Sang // Progress in Organic Coatings. – 2024. – V. 187. – Article number 108151.

6. Yang, H. Smart Antibacterial Surface Made by Photopolymerization / H. Yang, G. Li, J. W. Stansbury, X. Zhu, X. Wang, J. Nie // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – V. 8, № 41. – P. 28047−28054.

7. Kirschner, J. Sulfinates and sulfonates as high performance co-initiators in CQ based systems: Towards aromatic amine-free systems for dental restorative materials / J. Kirschner, F. Szillat, M. Bouzrati-Zerelli, J.-M. Becht, J. E. Klee, J. Lalevée // Dental Materials. – 2020. – V. 36, № 2. – P. 187−196.

8. Lale, A. Holographic photopolymerization combined to microfluidics for the fabrication of lab-in-lab microdevices and complex 3D micro-objects / A. Lale, C. Buckley, V. Kermene, A. Desfarges-Berthelemot, F. Dumas-Bouchiat, E. Mignard, F. Rossignol // Heliyon. – 2023. – V. 9, № 9. – Article number e20054.

9. Ferraro, V. Recent Advances of Transition Metal Complexes for Photopolymerization and 3D Printing under Visible Light / V. Ferraro, C. R. Adam, A. Vranic, S. Bräse // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 34, № 20. – Article number 2302157.

10. Kou, Y. Flexible FPI sensor fabricated by fiber end photopolymerization and integration for high sensitivity gas pressure sensing / Y. Kou, X. Li, J. Wang, Z. Yu, C. Niu, J. Chen, X. Yang, S. Wang, C. Lu, T. Geng, W. Sun // Optical Fiber Technology. – 2024. – V. 88. – Article number 103971.

11. Lang, M. A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization / M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, P. Fuchs // Polymers. – 2022. – V. 14, № 10. – Article number 2074.

12. Берлин, А. А. Полиэфиракрилаты / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. – Москва: Наука, 1967. – 372 с.

13. Jandt, K. D. A brief history of LED photopolymerization / K. D. Jandt, R. W. Mills // Dental Materials. – 2013. – V. 29, № 6. – P. 605−617.

14. Dietlin, C. Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies / C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, J. Lalevée // Polymer Chemistry. – 2015. – V. 6, № 21. – P. 3895−3912.

15. Müller, S. M. Recent Advances in Type I Photoinitiators for Visible Light Induced Photopolymerization / S. M. Müller, S. Schlögl, T. Wiesner, M. Haas, T. Griesser // ChemPhotoChem. – 2022. – V. 6, № 11. – Article number e202200091.

16. Esen, D. S. Benzoin type photoinitiator for free radical polymerization / D. S. Esen, N. Arsu, J. P. Da Silva, S. Jockusch, N. J. Turro // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2013. – V. 51, № 8. – P. 1865−1871.

17. Deng, L. Synthesis and photopolymerization of novel UV-curable macro-photoinitiators / L. Deng, L. Tang, J. Qu // Progress in Organic Coatings. – 2020. – V. 141. – Article number 105546.

18. Ali, M. A. Role of Photoinitiators in the UV Curing of Urethane Acrylate / M. A. Ali, M. A. Khan, K. M. Idriss Ali // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 1995. – V. 34, № 5. – P. 663−678.

19. Iedema, P. D. Photocuring of di-acrylate / P. D. Iedema, V. Schamböck, H. Boonen, J. Koskamp, S. Schellekens, R. Willemse // Chemical Engineering Science. – 2018. – V. 176. – P. 491−502.

20. Sabol, D. Photoinitiation study of Irgacure 784 in an epoxy resin photopolymer / D. Sabol, M. R. Gleeson, S. Liu, J. T. Sheridan // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107, № 5. – Article number 053113.

21. Mitterbauer, M. Acylstannanes: Cleavable and Highly Reactive Photoinitiators for Radical Photopolymerization at Wavelengths above 500 nm with Excellent Photobleaching Behavior / M. Mitterbauer, P. Knaack, S. Naumov, M. Markovic, A. Ovsianikov, N. Moszner, R. Liska // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – V. 57, № 37. – P. 12146−12150.

22. Ciftci, M. Sunlight Induced Atom Transfer Radical Polymerization by Using Dimanganese Decacarbonyl / M. Ciftci, M. A. Tasdelen, Y. Yagci // Polymer Chemistry. – 2014. – V. 5, № 2. – P. 600−606.

23. Lalevée, J. Reactivity of Carbon-Centered Radicals toward Acrylate Double Bonds: Relative Contribution of Polar vs Enthalpy Effects / J. Lalevée, X. Allonas, J.-P. Fouassier // Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108, № 19. – P. 4326−4334.

24. Fouassier, J.-P. Photoinitiators: Structures, Reactivity and Applications in Polymerization / J.-P. Fouassier, J. Lalevée. – Weinheim : Wiley-VCH, 2021. – 768 p.

25. Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry / N. J. Turro. – 1st ed. – Menlo Park : Benjamin/Cummings Publishing Company, 1978. – 628 p.

26. Heine, H.-G. Aromatic Keto Compounds as Initiators in Photopolymerizations / H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz, H. Rudolph // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1972. – V. 11, № 11. – P. 974−978.

27. Fouassier, J.-P. Photochemistry in viscous media: interaction between a photosensitizer and a photoinitiator / J.-P. Fouassier, D. Ruhlmann // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1991. – V. 61, № 1. – P. 47−51.

28. Eibel, A. Choosing the ideal photoinitiator for free radical photopolymerizations: predictions based on simulations using established data / A. Eibel, D. E. Fast, G. Gescheidt // Polymer Chemistry. – 2018. – V. 9, № 41. – P. 5107−5115.

29. Liu, S. Monocomponent Photoinitiators based on Benzophenone-Carbazole Structure for LED Photoinitiating Systems and Application on 3D Printing / S. Liu, H. Chen, Y. Zhang, K. Sun, Y. Xu, F. Morlet-Savary, B. Graff, G. Noirbent, C. Pigot, D. Brunel, M. Nechab, D. Gigmes, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée // Polymers. – 2020. – V. 12, № 6. – Article number 1394.

30. Hola, E. Thioxanthone Derivatives as a New Class of Organic Photocatalysts for Photopolymerisation Processes and the 3D Printing of Photocurable Resins under Visible Light / E. Hola, M. Pilch, J. Ortyl // Catalysts. – 2020. – V. 10, № 8. – Article number 903.

31. Guimarães, T. Mapping camphorquinone consumption, conversion and mechanical properties in methacrylates with systematically varied CQ/amine compositions / T. Guimarães, L. F. Schneider, R. R. Braga, C. S. Pfeifer // Dental Materials. – 2014. – V. 30, № 11. – P. 1274−1279.

32. Grotzinger, C. Visible light induced photopolymerization: speeding up the rate of polymerization by using co-initiators in dye/amine photoinitiating systems / C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J. P. Fouassier // Polymer. – 2003. – V. 44, № 13. – P. 3671−3677.

33. 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 // Polymer Science, Series B. – 2014. – V. 56, № 1. – P. 11−20.

34. Dumur, F. Recent advances on Anthraquinone-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal. – 2023. – V. 191. – Article number 112039.

35. Dumur, F. Recent Advances on Coumarin-based Photoinitiators of Polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal. – 2022. – V. 163. – Article number 110962.

36. Dumur, F. Recent advances on perylene-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal. – 2021. – V. 159. – Article number 110734.

37. Sun, K. High-performance sunlight induced polymerization using novel push-pull dyes with high light absorption properties / K. Sun, H. Chen, Y. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée // European Polymer Journal. – 2021. – V. 151. – Article number 110410.

38. Шурыгина, М. П. Механизм фотовосстановления орто-хинонов в присутствии Н-доноров: специальность 02.00.03. : диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / Шурыгина Маргарита Петровна. — Нижний Новгород, 2006. — 130 с.

39. Леньшина, Н. А. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в синтезе и модификации полимеров / Н. А. Леньшина, М. П.

Шурыгина, С. А. Чесноков // Высокомолекулярные соединения Б. — 2021. — Т. 63, № 6. — С. 383–418.

40. Kuboyama, A. The n→π* Bands of Phenyl Carbonyl Compounds, α-Diketones, and Quinones at Low Temperatures / A. Kuboyama, R. Yamazaki, S. Yabe, Y. Uehara // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1969. — Vol. 42, №. 1. — P. 10–15.

41. Chesnokov, S. A. Photoreduction of ortho-benzoquinones in the presence of para-substituted N,N-dimethylanilines / S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, Yu. V. Chechet, N. I. Nevodchikov, G. A. Abakumov, O. N. Mamysheva // Russian Chemical Bulletin. – 2000. – V. 49, № 9. – P. 1506−1511.

42. Шурыгина, М. П. Особенности кинетики фотополимеризации, инициируемой системой 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон–N,N-диметиланилин / М. П. Шурыгина, А. Н. Конев, М. Ю. Захарина, С. А. Чесноков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2026. – Т. 68, № 1. – С. 5–17.

43. Kuboyama, A. π-Electronic Energy Levels of o-Benzoquinone / A. Kuboyama, K. Wada // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1965. – V. 38, № 10. – P. 1709−1713.

44. Fu, Q. On the electronic structures and electron affinities of the m-benzoquinone (BQ) diradical and the o-, p-BQ molecules: a synergetic photoelectron spectroscopic and theoretical study / Q. Fu, J. Yang, X. B. Wang // Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115, № 15. – P. 3201−3207.

45. Levin, P. P. Laser photolysis study of the triplet states of sterically hindered ortho-quinones / P. P. Levin, A. B. Belyaev, V. A. Kuz'min // Russian Chemical Bulletin. – 1987. – V. 36, № 2. – P. 406−408.

46. 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 Chemistry. – 2011. – V. 45, № 4. – P. 287−299.

47. Arimitsu, S. Laser photolysis studies on quenching processes of triplet benzophenone by amines in fluid solution / S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Mataga, H. Tsubomura // Journal of Physical Chemistry. – 1975. – V. 79, № 13. – P. 1255−1259.

48. 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 // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – V. 50, № 12. – P. 2366−2371.

49. The Chemistry of the Quinonoid Compounds / edited by S. Patai. – London ; New York : Wiley, 1974. – 616 p.

50. 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. Å. Lindén, J. F. Rabek // Polymer. – 2003. – V. 44, № 18. – P. 5219−5226.

51. 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 // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1994. – V. 32, № 9. – P. 1649−1655.

52. Чесноков, С. А. Полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда под действием видимого света, инициируемая о-хинонами : специальность 02.00.06 : диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук / Чесноков Сергей Артурович. — Нижний Новгород, 2014. — 285 с.

53. Rathore, R. Charge-transfer probes for molecular recognition via steric hindrance in donor-acceptor pairs / R. Rathore, S. V. Lindeman, J. K. Kochi // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119, № 40. – P. 9393−9404.

54. 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 // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V. 122, № 1. – P. 107−113.

55. Dreyer, J. Picosecond dynamics of intermolecular proton and deuteron transfer between benzophenone and N,N-dimethylaniline / J. Dreyer, K. S. Peters // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100, № 50. – P. 19412−19416.

56. 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.

57. Abakumov, G. A. Kinetic Isotope Effect in the Photoreduction of o-Benzoquinones in the Presence of N,N-Dimethylaniline / G. A. Abakumov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, N. O. Druzhkov, M. A. Lopatin, Yu. V. Chechet, V. K. Cherkasov // High Energy Chemistry. – 2005. – V. 39, № 5. – P. 299−303.

58. Klement'eva, S. V. Photodecomposition of substituted o-benzoquinones in solutions of saturated hydrocarbons: II. Transformation products / S. V. Klement'eva, O. G. Mishchenko, Yu. A. Kurskii, V. I. Faerman, S. V. Maslennikov, I. V. Spirina, G. K. Fukin, N. O. Druzhkov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – V. 77, № 6. – P. 1055−1061.

59. Shurygina, M. P. o-Benzoquinone photoreduction products in the presence of N,N-dimethylanilines / M. P. Shurygina, Yu. A. Kurskii, S. A. Chesnokov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – V. 55, № 9. – P. 1585−1592.

60. Chesnokov, S. A. Photoreduction of o-benzoquinones in the presence of p-bromo-N,N-dimethylaniline / S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, Yu. A. Kurskii, M. P. Shurygina, O. N. Mamysheva, A. S. Shavyrin // Russian Chemical Bulletin. – 2003. – V. 52, № 3. – P. 718−724.

61. Shao, J. Visible light initiating systems for photopolymerization: status, development and challenges / J. Shao, Y. Huang, Q. Fan // Polymer Chemistry. – 2014. – V. 5, № 14. – P. 4195−4210.

62. Dumur, F. Recent advances on photobleachable visible light photoinitiators of polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal. – 2023. – V. 186. – Article number 111874.

63. Qiu, F. Near-infrared Light-Induced Polymerizations: Mechanisms and Applications / F. Qiu, J. Gong, G. Tong, S. Han, X. Zhuang, X. Zhu // ChemPlusChem. – 2024. – V. 89, № 6. – Article number e202300782.

64. Garra, P. Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: a review for the access to composites / P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8, № 46. – P. 7088−7101.

65. Li, F. Design and properties of novel photothermal initiators for photoinduced thermal frontal polymerization / F. Li, Y. Song, M. Yao, J. Nie, Y. He // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11, № 24. – P. 3980−3986.

66. Garra, P. Charge Transfer Complexes as Pan-Scaled Photoinitiating Systems: From 50 μm 3D Printed Polymers at 405 nm to Extremely Deep Photopolymerization (31 cm) / P. Garra, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J.-M. Becht, J.-P. Fouassier, J. Lalevée // Macromolecules. – 2018. – V. 51, № 1. – P. 57−70.

67. Wang, X. A deep-curing UV-LED light photoinitiator based on diphenylpropanetrione / X. Wang, W. Li, J. Nie, X. Zhu // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – V. 454. – Article number 115674.

68. Garra, P. Copper (Photo)redox Catalyst for Radical Photopolymerization in Shadowed Areas and Access to Thick and Filled Samples / P. Garra, F. Dumur, D. Gigmes, A. Al Mousawi, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J. P. Fouassier, J. Lalevée // Macromolecules. – 2017. – V. 50, № 10. – P. 3761−3771.

69. Li, S. Novel benzophenone derivatives photoinitiators based on carbazole group for deep curing and fast 3D printing / S. Li, G. Ma, J. Qu // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2025. – V. 460. – Article number 116144.

70. 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, M. A. Baten'kin, A. N. Konev, A. S. Shavyrin, E. A. Chelnokov, N. Yu. Shushunova, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // European Polymer Journal. – 2020. – V. 127. – Article number 109573.

71. Чесноков, С. А. Основные условия и экспериментальная реализация незатухающей фронтальной фотополимеризации в жидких фотополимеризующихся композициях / С. А. Чесноков, В. М. Треушников, Ю. В. Чечет, В. К. Черкасов, О. Н. Мамышева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 456–466.

72. Ebner, C. Ultra-High Through-Cure of (Meth)Acrylate Copolymers via Photofrontal Polymerization / C. Ebner, J. Mitterer, P. Eigruber, S. Stieger, G. Riess, W. Kern // Polymers. – 2020. – V. 12, № 6. – Article number 1291.

73. Fu, H. Photopolymerization of acrylate resin and ceramic suspensions with benzylidene ketones under blue/green LED / H. Fu, Y. Qiu, J. You, T. Hao, B. Fan, J. Nie, T. Wang // Polymer. – 2019. – V. 184. – Article number 121841.

74. Bouzrati-Zerelli, M. Silyl Glyoxylates as a New Class of High Performance Photoinitiators: Blue LED Induced Polymerization of Methacrylates in Thin and Thick Films / M. Bouzrati-Zerelli, J. Kirschner, C. P. Fik, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, J.-M. Becht, J. E. Klee, J. Lalevée // Macromolecules. – 2017. – V. 50, № 17. – P. 6911−6923.

75. Bonardi, A. H. Photoinduced Thermal Polymerization Reactions / A. H. Bonardi, F. Bonardi, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, G. Noirbent, T. M. Grant, J. P. Fouassier, F. Dumur, B. H. Lessard, D. Gigmes, J. Lalevée // Macromolecules. – 2018. – V. 51, № 21. – P. 8808−8820.

76. Zhu, F. Preparation of polymerizable thermal initiator and its application in photo-induced thermal frontal polymerization / F. Zhu, Y. Song, S. Liu, J. Nie, Y. He // European Polymer Journal. – 2019. – V. 118. – P. 107−112.

77. Li, Z. Efficient photopolymerization of thick pigmented systems using upconversion nanoparticles-assisted photochemistry / Z. Li, H. Chen, C. Wang, L. Chen, J. Liu, R. Liu // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56, № 9. – P. 994−1002.

78. Liu, R. Extremely deep photopolymerization using upconversion particles as internal lamps / R. Liu, H. Chen, Z. Li, F. Shi, X. Liu // Polymer Chemistry. – 2016. – V. 7, № 14. – P. 2457−2463.

79. Meng, X. Upconversion nanoparticle-assisted cationic and radical/cationic hybrid photopolymerization using sulfonium salts / X. Meng, L. Li, Y. Huang, X. Deng, X. Liu, Z. Li // Polymer Chemistry. – 2021. – V. 12, № 48. – P. 7005−7009.

80. Zhang, H. X-ray-activated polymerization expanding the frontiers of deep-tissue hydrogel formation / H. Zhang, B. Tang, B. Zhang, K. Huang, S. Li, Y. Zhang, H. Zhang, L. Bai, Y. Wu, Y. Cheng, Y. Yang, G. Han // Nature Communications. – 2024. – V. 15, № 1. – Article number 3247.

81. Gallagher, R. P. Adverse effects of ultraviolet radiation: a brief review / R. P. Gallagher, T. K. Lee // Progress in Biophysics and Molecular Biology. – 2006. – V. 92, № 1. – P. 119−131.

82. Yu, G. W. Measurement of Ozone in the Printing Process / G. W. Yu, J. Lin, F. Qian // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 380. – P. 201−204.

83. Rueggeberg, F. A. State-of-the-art: Dental photocuring—A review / F. A. Rueggeberg // Dental Materials. – 2011. – V. 27, № 1. – P. 39−52.

84. Bonardi, A. H. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen / A. H. Bonardi, F. Dumur, T. M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmes, B. H. Lessard, J. P. Fouassier, J. Lalevée // Macromolecules. – 2018. – V. 51, № 4. – P. 1314−1324.

85. Kandeloos, A. J. NIR-induced upconversion-assisted photopolymerization: Key factors, challenges, and future directions / A. J. Kandeloos, S. Bastani, M. Ghahari, M. Jalili, J. Lalevée // Polymer Engineering & Science. – 2024. – V. 64, № 10. – P. 4630−4652.

86. Uo, M. Preparation and Properties of Dental Composite Resin Cured under Near Infrared Irradiation / M. Uo, E. Kudo, A. Okada, K. Soga, Y. Kogo // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2009. – V. 22, № 5. – P. 551−554.

87. Liu, R. Deep Thiol-ene Photopolymerization Using Upconversion Nanoparticle-assisted Photochemistry / R. Liu, X. Zou, Y. Xu, X. Liu, Z. Li // Chemistry Letters. – 2016. – V. 45, № 9. – P. 1054−1056.

88. Decker, C. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization / C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet // Polymer. – 2001. – V. 42, № 18. – P. 7551−7560.

89. Pigot, C. Recent advances on push–pull organic dyes as visible light photoinitiators of polymerization / C. Pigot, G. Noirbent, D. Brunel, F. Dumur // European Polymer Journal. – 2020. – V. 133. – Art. 109797.

90. Xu, C. High-efficient carbazole-based photo-bleachable dyes as free radical initiators for visible light polymerization / C. Xu, S. Gong, X. Wu, Y. Wu, Q. Liao, Y. Xiong, Z. Li, H. Tang // Dyes and Pigments. – 2022. – V. 198. – Article number 110039.

91. Guo, X. Fused carbazole–coumarin–ketone dyes: high performance and photobleachable photoinitiators in free radical photopolymerization for deep photocuring under visible LED light irradiation / X. Guo, H. Mao, C. Bao, D. Wan, M. Jin // Polymer Chemistry. – 2022. – V. 13, № 22. – P. 3367−3376.

92. Garra, P. Ferrocene-based (photo)redox polymerization under long wavelengths / P. Garra, D. Brunel, G. Noirbent, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, V. F. Sidorkin, F. Dumur, D. Duché, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée // Polymer Chemistry. – 2019. – V. 10, № 12. – P. 1431−1441.

93. Dumur, F. Recent advances on naphthoquinone-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal. – 2023. – V. 193. – Article number 112120.

94. Chen, P.-L. Two-wavelength holographic recording in thick phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer / P.-L. Chen, S.-L. Cho, J.-H. Lin, S.-H. Lin, K. Y. Hsu, S. Chi // Optical Engineering. – 2012. – V. 51, № 3. – Article number 030503.

95. Pérez-Mondragón, A. A. Evaluation of new coinitiators of camphorquinone useful in the radical photopolymerization of dental monomers / A. A. Pérez-Mondragón, C. E. Cuevas-Suárez, J. A. González-López, N. Trejo-Carbajal, A. M. Herrera-González // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – V. 403. – Article number 112844.

96. Колякина, Е. В. От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 7. – С. 715–736.

97. Shushunova, N. Yu. Pyrazole-Containing o-Benzoquinones: Synthesis and Inhibitory Activity in Free-Radical Polymerization / N. Yu. Shushunova, D. V. Khramova, T. A. Kovylina, M. V. Arsenyev, E. R. Zhiganshina, S. A. Chesnokov // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93, № S3. – P. S639–S648.

98. Shushunova, N. Yu. Inhibition of polymerization of methyl methacrylate by an ortho-benzoquinone-amine system / N. Yu. Shushunova, S. A. Chesnokov // Polymer Science, Series B. – 2009. – V. 51, № 11-12. – P. 427–437.

99. Синтез и свойства нового фотоинициатора полимеризации видимым излучением на основе 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона / М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев, Е. В. Баранов, М. А. Батенькин, М. Ю. Захарина, Э. Р. Жиганшина, А. Н. Конев, С. А. Чесноков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73, № 11. – С. 3429–3440.

100. Zhiganshina, E. Photopolymerization of OCDMA Dimetacrylate Initiated by 3,5-di-TertButyl-o-Quinone and its Bis-o-Benzoquinone / E. Zhiganshina, M. Arsenyev, A. Konev, Yu. Chechet, S. Chesnokov // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 869. – P. 129–134.

101. Rodriguez, C. Site-selective radiolabeling using mushroom tyrosinase and the strain-promoted oxidation-controlled 1,2-quinone cycloaddition / C. Rodriguez, S. Delaney, J. Sebastiano, S. M. Sarrett, M. A. Cornejo, S. Thau, M. M. Hosny, B. M. Zeglis // RSC Advances. – 2023. – V. 13, № 26. – P. 17705–17709.

102. Alfieri, M. L. Disentangling the Puzzling Regiochemistry of Thiol Addition to o-Quinones / M. L. Alfieri, A. Cariola, L. Panzella, A. Napolitano, M. d'Ischia, L. Valgimigli, O. Crescenzi // Journal of Organic Chemistry. – 2022. – V. 87, № 7. – P. 4580−4589.

103. Grilj, J. A spectroscopic and computational study of a photoinduced cross-dehydrogenative coupling reaction of a stable semiquinone radical / J. Grilj, T. K. Todorova, C. Yi, S. X. Liu, E. Vauthey, S. Decurtins // Chemistry – A European Journal. – 2012. – V. 18, № 43. – P. 13605−13608.

104. Zhang, S. Impact of Dopamine Oxidation on Dopaminergic Neurodegeneration / S. Zhang, R. Wang, G. Wang // ACS Chemical Neuroscience. – 2019. – V. 10, № 2. – P. 945−953.

105. Pham, T. A. A macrocyclic chelator with unprecedented Th(4+) affinity / T. A. Pham, J. Xu, K. N. Raymond // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136, № 25. – P. 9106−9115.

106. Kocherova, T. N. Imination of Sterically Unshielded o-Quinones in the Coordination Sphere of Zinc (II) / T. N. Kocherova, K. A. Martyanov, R. V. Rumyantcev, N. O. Druzhkov, V. A. Kuropatov // ChemistrySelect. – 2024. – V. 9, № 22. – Article number e202401455.

107. Albrecht, M. Tuning the size of supramolecular M4L4 tetrahedra by ligand connectivity / M. Albrecht, Y. Shang, K. Hasui, V. Gossen, G. Raabe, K. Tahara, Y. Tobe // Dalton Transactions. – 2012. – V. 41, № 31. – P. 9316−9322.

108. Yudin, V. V. Pore Structure Tuning of Poly-EGDMA Biomedical Material by Varying the O-Quinone Photoinitiator / V. V. Yudin, M. P. Shurygina, M. N. Egorikhina, D. Ya. Aleynik, D. D. Linkova, I. N. Charykova, R. S. Kovylin, S. A. Chesnokov // Polymers. – 2023. – V. 15, № 11. – Article number 2558.

109. Kocherova, T. N. New o-benzoquinones substituted with tert-octyl groups / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72, № 5. – P. 1192–1202.

110. Kocherova, T. N. Alkylation of catechol with cyclohexene. Novel sterically hindered o-quinones and catechols / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, K. A. Martyanov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, T. I. Kulikova, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69, № 12. – P. 2383–2389.

111. Kumar, A. WOx/ZrO2: A highly efficient catalyst for alkylation of catechol with tert-butyl alcohol / A. Kumar, A. Ali, K. N. Vinod, A. K. Mondal, H. Hegde, A. Menon, B. H. S. Thimmappa // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2013. – V. 378. – P. 22−29.

112. Kocherova, T. N. Isopropyl-substituted o-benzoquinones and oxanthrenequinones. Effect of steric shielding of alkyl substituents on reactivity / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – V. 70, № 5. – P. 916−924.

113. Cherkasov, V. K. Alkylation of Catechol with Benzhydrol: Unusual Regioselectivity in the Synthesis of o-Quinones and Catechols / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. S. Shavyrin, V. V. Kuz'michev, E. V. Baranov, I. V. Smolyaninov, V. A. Kuropatov // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – V. 4, № 5. – P. 446−451.

114. Singh, A. S. Bis-adamantylated resorcinol as an antioxidant and precursor material for family of other polymers / A. S. Singh, A. Singh, J. K. Banshiwal, D. S. Bag, D. N. Tripathi // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – V. 148, № 2. – P. 393−399.

115. Zherebtsov, M. A. Synthesis and photoinitiating ability of substituted 4,5-di-tert-alkyl-o-benzoquinones in radical polymerization / M. A. Zherebtsov, E. R. Zhiganshina, N. A. Lenshina, R. S. Kovylin, E. V. Baranov, N. Yu. Shushunova, M. P. Shurygina, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – V. 70, № 4. – P. 780−791.

116. Sharma, A. o-Quinone Methides and o-Quinone Sulfides via Arynes: Synthesis of Ortho-Disubstituted Arenes and Heterocycles / A. Sharma, H. Hazarika, P. Gogoi // Journal of Organic Chemistry. – 2021. – V. 86, № 7. – P. 4883−4895.

117. Vol’eva, V. B. Alkylation of Pyrocatechol in tert-Butyl Alcohol–Sulfuric Acid–Benzene / V. B. Vol’eva, T. I. Prokof’eva, I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova,

D. B. Gorbunov, L. N. Kurkovskaya // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2011. – V. 47, № 9. – P. 1310−1312.

118. Schümann, J. M. Intramolecular London Dispersion Interactions Do Not Cancel in Solution / J. M. Schümann, J. P. Wagner, A. K. Eckhardt, H. Quanz, P. R. Schreiner // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143, № 1. – P. 41−45.

119. Taimr, L. New spirobiindanetetrols from 3-tert-alkylpyrocatechols / L. Taimr, H. Pivcová, J. Pospíšil // Tetrahedron Letters. – 1968. – V. 9, № 34. – P. 3707−3710.

120. Langis-Barsetti, S. Triptycene 1,2-Quinones and Quinols: Permeable Crystalline Redox-Active Molecular Solids / S. Langis-Barsetti, T. Maris, J. D. Wuest // Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 83, № 24. – P. 15426−15437.

121. Гарнов, В. А. Новые хиноны ряда тетрагидронафтохинона – 2,3 / В. А. Гарнов, В. И. Неводчиков, Л. Г. Абакумова, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1987. – №. 8. – С. 1864–1866.

122. Жеребцов, М. А. Синтез триалкилзамещённых пирокатехинов и о-хинонов, производных 6,7-дигидрокси-1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина / М. А. Жеребцов, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 464–467.

123. Zherebtsov, M. A. Di-tert-alkyl-substituted catechols with an imidazole substituent: synthesis, structure, and properties / M. A. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, N. M. Khamaletdinova, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – V. 72, № 9. – P. 2102−2118.

124. 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 Communications. – 2016. – V. 26, № 6. – P. 552−554.

125. Zhiganshina, E. R. Trans-etherification of catechol-type benzylic ether with diols as a route to new sterically hindered bis-catechols / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29, № 1. – P. 91−93.

126. 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 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – V. 835. – P. 17−24.

127. Burmistrova, D. A. Synthesis, electrochemical properties, and antioxidant activity of sterically hindered catechols with 1,3,4-oxadiazole, 1,2,4-triazole, thiazole or pyridine fragments / D. A. Burmistrova, A. Galustyan, N. P. Pomortseva, K. D. Pashaeva, M. V. Arsenyev, O. P. Demidov, M. A. Kiskin, A. I. Poddel’sky, N. T. Berberova, I. V. Smolyaninov // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2024. – V. 20. – P. 2378–2391.

128. Tarakanova, A. E. Alkylation of Phenols with 4,6-Di-tert-butyl-3-methoxymethylcatechol. Antiradical Activity of Sterically Hindered Catecholphenols / A. E. Tarakanova, N. D. Anisimova, D. A. Martynova, N. M. Khamaletdinova, E. V. Baranov, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93, № Suppl 3. – P. S629–S638.

129. Radhika, S. Recent Advances and Prospects in the Chemistry of o-Benzoquinones / S. Radhika, S. Saranya, N. A. Harry, G. Anilkumar // ChemistrySelect. – 2019. – V. 4, № 31. – P. 9124–9134.

130. Parida, K. N. Synthesis of o-Carboxyarylacrylic Acids by Room Temperature Oxidative Cleavage of Hydroxynaphthalenes and Higher Aromatics with Oxone / K. N. Parida, J. N. Moorthy // Journal of Organic Chemistry. – 2015. – V. 80, № 16. – P. 8354–8360.

131. Satam, V. 2-Iodoxybenzoic acid (IBX): an efficient hypervalent iodine reagent / V. Satam, A. Harad, R. Rajule, H. Pati // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 39. – P. 7659–7706.

132. Crandall, J. K. The Formation of Orthoquinones in the Dimethyldioxirane Oxidation of Phenols / J. K. Crandall, M. Zucco, R. S. Kirsch, D. M. Coppert // Tetrahedron Letters. – 1991. – V. 32, № 40. – P. 5441–5444.

133. Xie, J. Four-Electron Oxidation of Phenols to p-Benzoquinone Imines by a (Salen)ruthenium(VI) Nitrido Complex / J. Xie, W. L. Man, C. Y. Wong, X. Chang, C. M. Che, T. C. Lau // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – V. 138, № 18. – P. 5817–5820.

134. Barton, D. H. R. Oxidation of Phenols, Pyrocatechols, and Hydroquinones to ortho-Quinones using Benzeneseleninic Anhydride / D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, C. M. Read, M. N. Rosenfeld // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1981. – V. 1. – P. 1473–1476.

135. Weaver, M. G. Synthesis of para- and ortho-Quinones / M. G. Weaver, T. R. R. Pettus // Comprehensive Organic Synthesis II / ed. by P. Knochel, G. A. Molander. – 2nd ed. – Amsterdam : Elsevier, 2014. – V. 7: Oxidation. – P. 373–410

136. Chioccara, F. A Convenient One Step Synthesis of 5-Cystein-S-yldopa Using Ceric Ammonium Nitrate / F. Chioccara, E. Novellino // Synthetic Communications. – 1986. – V. 16, № 8. – P. 967–971.

137. Kuboki, A. Total synthesis of (±)-Aiphanol, a novel cyclooxygenase-inhibitory stilbenolignan / A. Kuboki, T. Yamamoto, S. Ohira // Chemistry Letters. – 2003. – V. 32, № 5. – P. 420–421.

138. Huang, Y. Synthesis of (±)-brazilin using IBX / Y. Huang, J. Zhang, T. R. R. Pettus // Organic Letters. – 2005. – V. 7, № 26. – P. 5841–5844.

139. Абакумов, Г. А. Новые пространственно-экранированные ди-о-хиноны ряда бифенила / Г. А. Абакумов, В. И. Неводчиков, Н. О. Дружков, Л. Н.

Захаров, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский, В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – № 4. – С. 804–808.

140. Абакумов, Г. А. Реакции присоединения метильных производных Al, Cd и Zn к 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинону. Новые гидроксидиеноны и о-хиноны / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Н. О. Дружков, В. И. Неводчиков, Ю. А. Курский, Н. И. Макаренко // Металлоорганическая химия. – 1991. – Т. 4, № 4. – С. 925–931.

141. Абакумов, Г. А. Функционализация пространственно-экранированных о-бензохинонов: аминозамещённые 3,6-ди(трет-бутил)-о-бензохиноны / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Т. Н. Кочерова, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, Л. Г. Абакумова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – № 9. – С. 1786–1793.

142. Prokof'eva, T. I. Synthesis of heterocyclic derivatives of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinone by catalytic dehydrocondensation with ethylene glycol, glycerol, and diethanolamine / T. I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, A. I. Prokof'ev, I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarov, V. V. Ershov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2000. – V. 36, № 8. – P. 923–930.

143. Norkov, S. V. Annulation of a 1,3-dithiole ring to a sterically hindered o-quinone core. Novel ditopic redox-active ligands / S. V. Norkov, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2021. – V. 17. – P. 273–282.

144. Cherkasova, A. V. A family of dioxyarylene linked di-o-quinones. Structural dependence on the topology of the linker: a comparative study / A. V. Cherkasova, K. A. Martyanov, E. A. Rychagova, K. A. Kozhanov, A. V. Cherkasov, V. A. Kuropatov // New Journal of Chemistry. – 2024. – V. 48, № 42. – P. 18075–18087.

145. Martyanov, K. A. Photoinduced reversible isomerization of shielded o-benzoquinones functionalized with 4-(aryldiazenyl)phenoxy moiety / K. A.

Martyanov, M. P. Shurygina, A. V. Cherkasov, V. A. Kuropatov // Russian Chemical Bulletin. – 2025. – V. 74, № 11. – P. 3453–3466.

146. Энциклопедия по безопасности и гигиене труда. Международное бюро труда. Женева.: пер. с англ. / под ред. Dr. Luigi Parmeggiani. – М.: Профиздат, 1987. – Т. 4, ч. 1. – С. 2077–2726.

147. Fukin, G. K. Geometrical and energetical aspects of structure of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinones / G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, M. P. Shurygina, N. O. Druzhkov, V. A. Kuropatov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Structural Chemistry. – 2010. – V. 21, № 3. – P. 607–611.

148. Arsenyev, M. V. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of New Sterically Hindered o-Benzoquinone—6,9-Di-tert-Butyl-1,2,3a,4-Tetrahydrobenzo[b]oxazolo[3,2-d][1,4]oxazine-7,8-Dione / M. V. Arsenyev, E. A. Chelnokov, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // Crystallography Reports. – 2020. – V. 65, № 2. – P. 253–257.

149. Пальм, В. А. Введение в теоретическую органическую химию : учебное пособие для университетов / В. А. Пальм. – 1-е изд. – Москва : Высшая школа, 1974. – 446 с.

150. Жиганшина, Э. Р. Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными о-бензохинонами и α,α-бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии : дис. канд. хим. наук : 1.4.7, 1.4.3 / Жиганшина Эльнара Ринатовна. – Нижний Новгород, 2022. – 160 с.

151. Kovylin, R. S. Porogen Concentration Effect on the Pore Structure and Properties Evolution of Polymer Monolith Based on Oligocarbonate Dimethacrylate OCM-2 / R. S. Kovylin, V. V. Yudin, M. P. Shurygina, V. B. Fedoseev, S. A. Chesnokov, I. L. Fedushkin, A. V. Piskunov // Materials. – 2023. – V. 16, № 8. – P. 3177–3193.

152. Гордон, А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд ; пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. – Москва : Мир, 1976. – 541 с.

153. Zall, A. Oxidative Homologation of Aldehydes to α-Ketoaldehydes by using Iodoform, o-Iodoxybenzoic Acid, and Dimethyl Sulfoxide / A. Zall, D. Bensinger, B. Schmidt // European Journal of Organic Chemistry. – 2012. – V. 2012, № 7. – P. 1439–1447.

154. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // Journal of Magnetic Resonance. – 2006. – V. 178, № 1. – P. 42–55.

155. Baten'kin, M. A. Role of post-polymerization in the curing of photopolymerizable composition under the influence of pulsed radiation / M. A. Baten'kin, S. N. Mensov // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – V. 73, № 11. – P. 3441–3449.

156. Baten'kin, M. A. Experimental determination of microphase separation conversion during photopolymerization of cross-linking monomers to control the evolution of optical inhomogeneities in the volume of the forming polymer / M. A. Baten'kin, Yu. V. Polushtaytsev, N. M. Khamaletdinova, Yu. V. Chechet, S. A. Chesnokov, S. N. Mensov // Journal of Polymer Research. – 2017. – V. 24, № 11. – Article number 185.

157. Bruker AXS Inc. SMART, APEX2 : программное обеспечение для сбора и обработки данных. – Madison, Wisconsin, USA : Bruker AXS Inc., 2012.

158. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 2015. – V. 71, № 1. – P. 3–8.

159. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2015. – V. 71, № 1. – P. 3–8.

160. 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 // Journal of Applied Crystallography. – 2015. – V. 48, № 1. – P. 3–10.

161. Sheldrick, G. M. SADABS v.2016/2: Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program / G. M. Sheldrick. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2016.