

УДК 544.522:547.673

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АНТРАКИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ МАТРИЦЕ**

С. В. Лузгарев, Ю. А. Шевелева, В. Я. Денисов, А. С. Лузгарев

**PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ANTHRAQUINONE AND ITS DERIVATIVES
IN POLYDIMETHYLSILOXANE MATRIX**

S. V. Luzgarev, J. A. Sheveleva, V. J. Denisov, A. S. Luzgarev

Работа выполнена на основе исследований по гранту Программы «Старт-2010» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, 2010 – 2012 гг. (проект №7579р/10496).

Методом люминесцентной спектроскопии изучены фотохимические реакции антрахинона и 2-этилантрахинона в высокомолекулярном полидиметилсилоксановом каучуке СКТ. Показано, что в отсутствие кислорода под действием ультрафиолетового света происходит образование соответствующих 9,10-антрагидрохинонов.

The photochemical reactions of anthraquinone and 2-ethylanthraquinone in the high molecular polydimethylsiloxane rubber SKT were studied by the method of luminescent spectroscopy. It was shown that in the absence of oxygen under ultraviolet light 9,10-anthrahydroquinones formed.

Ключевые слова: антрахиноны, силоксановая матрица, полидиметилсилоксановый каучук, ультрафиолетовый свет, фотохимические реакции.

Keywords: anthraquinones, siloxane matrix, polydimethylsiloxane rubber, ultraviolet light, photochemical reactions.

Хиноны являются фотохимически активными соединениями в различных средах. Наиболее изученными из них являются антрахинон (Аq) и его производные. При облучении ультрафиолетовым (УФ) светом они вступают в разнообразные фотохимические реакции. Фотохимические превращения антрахинона и некоторых его производных в различных матрицах (жидких, твердых, в т. ч. полимерных) изучены рядом исследователей [1 – 17]. Проведенными исследованиями показано, что в растворах молекула антрахинона фотовосстанавливается с образованием семихинонного радикала и радикала растворителя. Последние могут реагировать далее с образованием антрагидрохинона и привитого антрагидрохинона. В полимерной матрице (полиэтилене) физико-химические процессы значительно усложняются, приводя к образованию промежуточных, фотохимически неустойчивых соединений [12 – 17]. Одновременно протекают инициированные антрахинонами реакции полимерной матрицы: дегидрирование, сшивание, прививка. Это позволяет использовать их в качестве инициаторов отверждения и модификации свойств различных полимеров. Особенно это перспективно для полимеров, не имеющих в своем составе химически активных групп.

К таким полимерам относятся полидиметилсилоксановые полимеры. Они обладают целой гаммой высоких потребительских свойств: термической, химической, радиационной стойкостью, высокими диэлектрическими характеристиками, биологической инертностью и совместимостью с живым организмом [18; 19]. Однако из-за особенностей молекулярной структуры они имеют очень низкие механические характеристики. Для практического использования требуется модификация их структуры, которая протекает обычно в довольно жестких условиях при нагревании при высоких температурах в присутствии взрыво-

опасных перекисных инициаторов или при высоких дозах ионизирующих излучений.

Проведенные ранее исследования на кафедре органической химии Кемеровского государственного университета показали, что ароматические карбонилсодержащие соединения способны инициировать фотохимическое отверждение полидиметилсилоксанового каучука [20; 21]. Поэтому детальное изучение фотохимических превращений Аq и его производных в силоксановой матрице с целью создания новых методов обработки данных полимеров следует признать актуальным и важным как в научном, так и практическом плане.

Экспериментальная часть

Антрахинон и 2-этилантрахинон (2-Et-Aq) (рис. 1) были получены и очищены с использованием известных методик [22]. Строение полученных соединений подтверждено совпадением их температур плавления с литературными данными [22], микроэлементным анализом и ИК-спектроскопией.

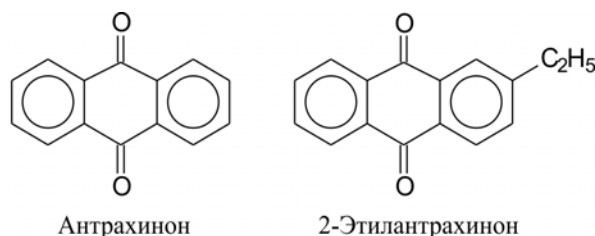


Рис. 1.

В качестве полимерной матрицы использовался высокомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТ (ТУ 38.103694-89) с молекулярной массой 577000 без дополнительной очистки (рис. 2).

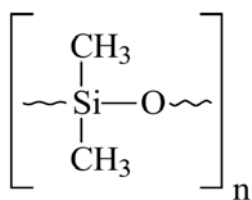


Рис. 2.

В связи с тем, что данные соединения при комнатной температуре плохо совместимы с полидиметилсилоксановой матрицей и выпадают из нее в виде характерных для каждого соединения кристаллов, электронные спектры поглощения получают низкого качества – со значительным наложением рассеянного света и уширением пиков. Поэтому исследования были проведены методом люминесцентной спектроскопии. Спектры люминесценции были получены на приборе, созданном на кафедре химии твердого тела Кемеровского государственного университета на основе люминесцентного микроскопа ЛЮАМ-Р1 (рис. 3). Его технические характеристики следующие: спектральный диапазон измерения люминесценции – 350 – 800 нм; разрешающая способность – 1,0 нм; спектральный диапазон возбуждающего света – 250 – 800 нм; скорость сканирования – 5 нм/с.

Образцы для спектроскопических исследований получали путем полива толуольного раствора СКТ, содержащего исследуемые антрахиноны в количестве 10^{-5} моль на 1 г СКТ, на кварцевые стёкла с сушкой его в токе воздуха в течение 1 часа при комнатной температуре. Количество нанесенной смеси определялось из расчета так, чтобы толщина слоя сухого полимера составляла 0,15 – 0,2 мм.

Облучение проводили полным светом кварцевой горелки ультрафиолетовой лампы ДРЛ-250 с расстояния 10 см (интенсивность излучения, определенная по ферриоксалатному актинометру [23], составляла

$3,5 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с) при комнатной температуре. Для защиты от влияния кислорода воздуха слой допированного полимера защищался вторым кварцевым стеклом с дополнительными боковыми прокладками из калиброванной медной проволоки.

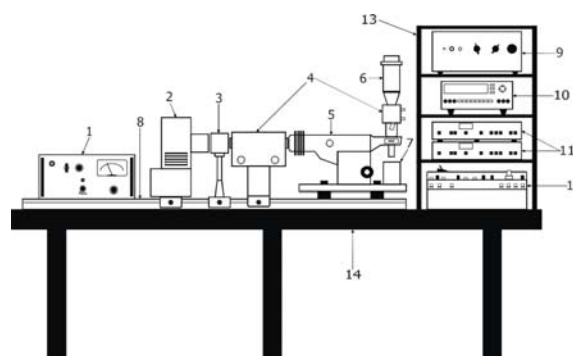


Рис. 3. Схема установки для люминесцентных исследований: 1 – источник питания ксеноновой лампы «Люмен-3М»; 2 – ксеноновая лампа ДКСШ-150-1; 3 – кварцевый коллиматор; 4 – монохроматор МСД-1; 5 – люминесцентный микроскоп ЛЮАМ-Р1; 6 – фотоэлектронный усилитель ФЭУ-100; 7 – держатель образцов; 8 – оптический рельс; 9 – источник питания фотоэлектронного усилителя УБП2-1; 10 – цифровой вольтметр В7-21; 11 – блоки управления монохроматорами МСД-1; 12 – самописец Endim 622-01; 13 – приборная стойка; 14 – лабораторный стол

Обсуждение результатов

Исследованиями показано, что в силоксановой матрице при комнатной температуре данные соединения не люминесцируют. При облучении пленок СКТ, допированных Аq и 2-Et-Aq, наблюдается образование люминесцирующих фотопродуктов (рис 4), спектры которых близки к спектру модельного соединения – 9,10-диметоксиантрацена (рис. 5).

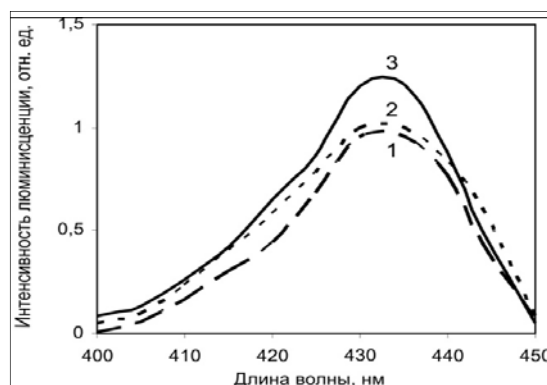


Рис. 4. Спектры люминесценции продуктов фотопревращений Аq (1), 2-Et-Aq (2) и модельного соединения – 9,10-диметоксиантрацена (3) в силоксановом каучуке СКТ

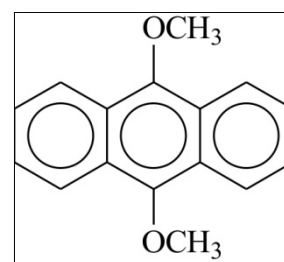


Рис. 5.

Предполагается, что при воздействии света данные антрахиноны переходят в T_{np}* – возбужденное состояние, обладающее высокой дегидрирующей способностью. Взаимодействуя с макромолекулами по-

лимерной матрицы (РН), оно отрывает от нее атомы водорода. При этом их молекулы восстанавливаются с образованием антрасемихинонных радикалов и макрорадикалов полимерной матрицы. В последующем

происходят рекомбинация образующихся радикалов в «клетке» с образованием привитых 9,10-антрахинонов и фотовосстановление семихинонных ра-

дикалов до соответствующих свободных антрагидрохинонов при выходе из «клетки» (рис. 6)

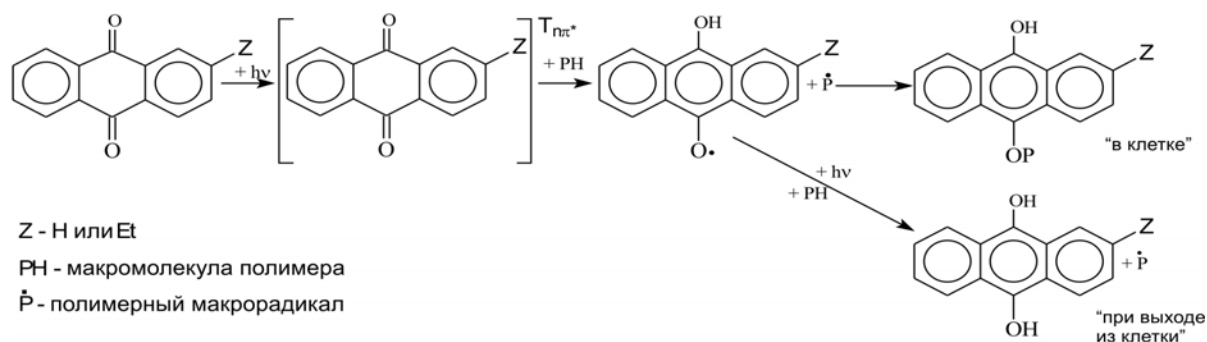


Рис. 6.

Заключение

Приведенные результаты указывают, что фотохимические реакции антрахинонов в полидиметилсилоксановой матрице сходны с аналогичными реакциями, протекающими в полиэтилене. Поэтому антрахиноны могут рассматриваться как перспективные

фотоинициаторы модификации силоксановых полимеров. Однако их практическое использование требует уточнения механизмов их фотохимических реакций с использованием дополнительных методов исследования.

Литература

1. Carlson, S. A. Studies of some intermediate and products of photoreduction of 9,10-anthraquinone / S. A. Carlson, D. M. Hercules // *Photochem. Photobiol.* – 1973. – V. 17. – № 2. – P. 123 – 131.
2. Огинец, В. Я. Фотохимическая реакция семихинон-радикала 9,10-антрахинона в замороженной матрице / В. Я. Огинец // *Журнал физической химии.* – 1977. – Т. 51. – № 10. – С. 2671 – 2672.
3. Огинец, В. Я. О конечном продукте фотовосстановления антрахинона в щелочном растворе / В. Я. Огинец // *Журнал физической химии.* – 1977. – Т. 51. – № 3. – С. 705 – 706.
4. Лицов, Н. И. Спектрально-люминесцентное исследование фотопревращений антрахинона в гексане / Н. И. Лицов, Л. А. Негиевич, А. А. Качан // *Оптика и спектроскопия.* – 1973. – Т. 34. – № 4. – С. 817 – 818.
5. Carlson, S. A. Photoinduced luminescence of 9,10-anthraquinone. Primary photolysis of 9,10-dihydroxanthracene / S. A. Carlson, D. M. Hercules // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45. – № 11. – P. 1794 – 1799.
6. Hercules, D. M. Photoinduced luminescence of 9,10-anthraquinone. Secondary photolysis products / D. M. Hercules, S. A. Carlson // *Anal. Chem.* – 1974. – V. 46. – № 6. – P. 674 – 678.
7. Ledwith, A. Polymerization of methylmethacrylate photoinitiated by anthraquinone and 2-tert-butylanthraquinone / A. Ledwith, G. Ndaalio, A. R. Taylor // *Macromolecules.* – 1975. – V. 8. – № 1. – P. 1 – 7.
8. Wubbles, G. G. Ammonia catalyzed photoaddition of tert-butyl alcohol to 9,10-anthraquinone / G. G. Wubbles, W. G. Monaco, D. E. Janson // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 4. – P. 1036 – 1037.
9. Swayambunathen, V. Photoreduction of anthraquinone in aqueous micellar solution / V. Swayambunathen, N. Perisamy // *J. Photochem.* – 1980. – V. 13. – № 4. – P. 325 – 334.
10. Görner, H. Photoreduction of 9,10-anthraquinone derivatives: transient spectroscopy and effects of alcohols and amines on reactivity in solution / H. Görner // *Photochem. Photobiol.* – 2003. – V. 77. – № 2. – P. 171 – 179.
11. Tong-Xing, L. TR-ESR study on photoreduction of anthraquinone in ethylene glycol/triton micelle and ethylene glycol/triethylamine solutions / L. Tong-Xing [and oth.] // *Huaxue xuebao.* – 2006. – V. 64. – № 17. – P. 1824 – 1830.
12. Charlsby, A. Crosslinking of polyethylene and paraffins by ultraviolet radiation in the presense of sensitizers / A. Charlsby, C. S. Grase, F. B. Pilkington // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1962. – V. 268. – № 1333. – P. 205 – 221.
13. Андрущенко, А. А. Фотосенсибилизированное α - и β -хлорантрахинонами сшивание полиэтилена / А. А. Андрущенко [и др.] // *Высокомолек. соед.* – 1972. – Сер. А. – Т. 16. – № 3. – С. 594 – 599.
14. Фомин, Г. В. Фотосенсибилизированное производными антрахинона восстановление акцепторов электрона в полимерных матрицах / Г. В. Фомин, П. И. Мордвинцев, М. И. Черкашин // *Доклады АН СССР.* – 1978. – Т. 241. – № 5. – С. 1132 – 1134.
15. Фомин, Г. В. Об особенностях реакций сенсибилизированного восстановления в полимерных матрицах / Г. В. Фомин, П. И. Мордвинцев // *Журнал физической химии.* – 1983. – Т. 57. – № 7. – С. 762 – 764.
16. Замотаев, П. В. Спектрофотометрическое исследование фотопревращения антрахинонов в полиэтиленовой матрице / П. В. Замотаев [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1983. – Т. 39. – № 5. – С. 813 – 816.
17. Мордвинцев, П. И. Кинетика фотосенсибилизированного восстановления и молекулярная динамика в полимерных матрицах / П. И. Мордвинцев, В. А. Кузнецов, В. А. Лившиц // *Журнал физической химии.* – 1989. – Т. 63. – № 12. – С. 3323 – 3330.

18. Бажант, В. Силиконы / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. – М.: ГХИ, 1960. – 710 с.
19. Шетц, М. Силиконовый каучук / М. Шетц. – М.: Химия, 1975. – 200 с.
20. Денисов, В. Я. Фотохимическое отверждение и модификация свойств силоксановых и гетеросилоксановых полимеров и сополимеров / В. Я. Денисов, С. В. Лузгарев // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 21 – 26 сентября 2003 г.). – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 117.
21. Денисов, В. Я. Многослойные композиционные материалы нового поколения на основе кремнийорганических полимеров и сополимеров для широкой сферы применения / В. Я. Денисов [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 1. – С. 11 – 12.
22. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). – Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1979. – Bd.7/3c. – Teil 3. – S. 414.
23. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

Информация об авторах:

Лузгарев Сергей Валентинович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии КемГУ, 8-903-946-70-13, polymer@kemsu.ru.

Sergey V. Luzgarev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Шевелева Юлия Анатольевна – старший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, 8-906-924-92-84, ulia_shev@mail.ru.

Julia A. Sheveleva – Senior Researcher at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Денисов Виктор Яковлевич – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии КемГУ, (3842) 58-06-05, polymer@kemsu.ru.

Victor J. Denisov – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.

Лузгарев Артем Сергеевич – младший научный сотрудник кафедры органической химии КемГУ, 8-923-600-76-59, luz.artem@gmail.com.

Artem S. Luzgarev – Junior Researcher at the Department of Organic Chemistry of Kemerovo State University.