

УДК 547.756;544.526.2;66.095.26.085

## ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ И ФОТОИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 1-ГЕКСАДЕЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 5 ЗАМЕСТИТЕЛИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2022 г. Н. А. Леньшина<sup>а</sup>, \*, М. В. Арсеньев<sup>а</sup>, А. А. Фагин<sup>а</sup>, А. В. Богданов<sup>б</sup>, С. А. Чесноков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, ул. Троицкая 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>б</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр” Российской Академии наук, ул. Лобачевского 2/31, Казань, 420111 Россия

\*E-mail: lennin@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые 1-гексадецильные производные изатина, содержащие в положении 5 заместители различной природы. Исследована кинетика их фотовосстановления под действием видимого излучения в присутствии 4-метил-*N,N*-диметиланилина и триэтиламина. Установлено, что константа скорости фотовосстановления увеличивается в ряду замещенных изатинов  $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{Br}$ . Показано, что система “изатин–амин” инициирует фотополимеризацию видимым излучением олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2. Эффективность фотоинициирования коррелирует с активностью изатинов в реакции фотовосстановления.

**Ключевые слова:** изатин, амин, фотовосстановление, фотоинициирование, фотополимеризация

**DOI:** 10.31857/S0023119322050096

### ВВЕДЕНИЕ

Большая часть фотоинициирующих систем, чувствительных к УФ и видимому излучению, основана на реакции фотовосстановления карбонилсодержащего соединения, в ходе которой происходит генерация инициирующих фотополимеризацию радикалов [1–6]. Изатин – хорошо известное природное карбонилсодержащее соединений, поглощающее излучение в видимом диапазоне. Ввиду наличия у него, а также у гетероциклических соединений, включающих изатиновый фрагмент, разнонаправленной биологической активности, изатин и его производные обычно используется в качестве прекурсоров для синтеза широкого спектра биологически активных соединений [7–10]. В полимерной химии изатины служат структурными блоками для получения полимеров [11–13], в то время как использованию изатинов в системах фотоинициирующих радикальную полимеризацию посвящены лишь единичные исследования. Так, авторами [14] показано, что изатин может быть использован в качестве фотосенсибилизатора для фотополимеризации метилметакрилата под действием видимого излучения при 40°C в атмосфере азота. Известно,

что изатин и *N*-метилизатин способны к фотовосстановлению с образованием радикалов при облучении видимым светом в присутствии доноров водорода, таких как третичные амины, фенолы и ароматические соединения [15, 16]. Это позволяет говорить о потенциальной способности систем “изатин–донор водорода” инициировать радикальную полимеризацию (мет)акриловых мономеров.

1-Гексадецильные производные изатина поглощают излучение в диапазоне 400–500 нм и, в сравнении с изатином, лучше растворяются в органических растворителях и мономерах. Это делает 1-гексадецильные производные изатина более подходящими, чем изатин компонентами фотоинициирующих систем для свободнорадикальной полимеризации под действием видимого излучения.

Данная статья посвящена синтезу новых 1-гексадецильных производных изатина с различными заместителями в 5-положении, изучению реакции их фотовосстановления в присутствии доноров водорода 4-метил-*N,N*-диметиланилина (*N,N*-диметил-пара-толуидин, ДМПТ) и триэтиламина (ТЭА) (схема 1), а также исследованию возможности использования системы “изатин–амин”

для фотоиницирования радикальной полимеризации на примере олигокарбонатдиметакрилата

ОКМ-2. Структурные формулы объектов исследования приведены на схеме 1.

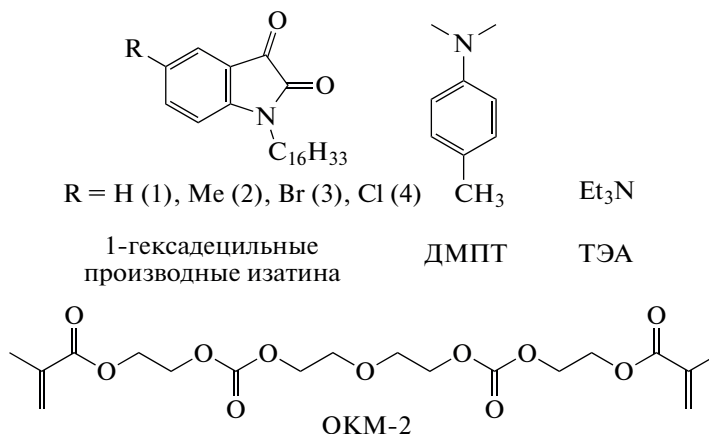


Схема 1. Объекты исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

1-гексадецилизатин **1** синтезировали по ранее описанной методике [17]. Триэтиламин (“Aldrich”) очищали перегонкой. 4-Метил-*N,N*-диметиланилин (“Aldrich”) очищали перегонкой при пониженном давлении. Бензол (“ХимРеактив”) и  $\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси) этиленоксиэтилена (ОКМ-2, “РеперНН”) очищали по известным методикам [18, 19]. Перхлорат тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (99%, “Aldrich”) дважды перекристаллизовывали из водного этилового спирта и сушили в вакууме при 50°C.

### Оборудование

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборах Bruker Avance-400 в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-}d^6$  или смеси  $\text{CDCl}_3/\text{DMCO-}d^6$ . Масс-спектры MALDI регистрировали на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF. ИК спектры изатинов получены на приборе “Bruker Vector-22”. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector 2000 CHNS-O. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56. Цикловольтамперометрические эксперименты проводили с помощью потенциостата “Elins P-45X”. ИК спектры для исследования кинетики фотополимеризации регистрировали на Фурье-спектрометре ФТ-801 с универсальной приставкой НПВО-А (Симэкс, Россия).

### Синтез 1-гексадецильных производных изатина, содержащих в положении 5 заместители различной природы

**Общая методика синтеза производных изатина (2–4).** К раствору производного изатина (10 ммоль) в 20 мл ДМФА при перемешивании на магнитной мешалке при 5°C медленно присыпали 0.42 г (10 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) гидроксида натрия. Через 30 мин в реакционную массу при 20°C добавляли по каплям 0.95 ммоль 1-бромгексадекана. Полученный раствор перемешивали при 60°C в течение 6 ч, выливали в смесь 100 г льда с 50 мл воды. После самопроизвольного нагревания раствора до 20°C выпавший осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой (5 × 20 мл) и сушили при пониженном давлении.

**1-Гексадецил-5-метилизатин (2).** Красный порошок, выход 89%, т. пл. 63–64°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d^6$ ,  $\delta$  м.д.,  $J$  Гц): 0.83 т (3H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.20–1.28 м (26H,  $^{13}\text{CH}_2$ ), 1.58–1.61 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.61 т (2H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  7.2,  $\text{NCH}_2$ ), 6.96 д (1H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  8.6), 7.07 д (1H,  $^4J_{\text{HCCN}}$  2.6), 7.16 д. д (1H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  8.6,  $^4J_{\text{HCCN}}$  2.6). Масс-спектр,  $m/z$ : 386  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Найдено, %: С, 77.69; Н, 10.00; N, 3.55.  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С, 77.87; Н, 10.19; N, 3.63.

**1-Гексадецил-5-бромизатин (3).** Оранжевый порошок, выход 95%, т. пл. 123–125°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.,  $J$  Гц): 0.87 т (3H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.24–1.33 м (26H,  $^{13}\text{CH}_2$ ), 1.63–1.71 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 т (2H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  7.4,  $\text{NCH}_2$ ), 6.80 д (1H,  $^3J_{\text{HCCN}}$  9.0),

7.67–7.69 м (2H). Масс-спектр,  $m/z$ : 450  $[M + H]^+$ . Найдено, %: С, 63.85; Н, 7.90; Вг, 17.67; N, 3.01.  $C_{24}H_{36}BrNO_2$ . Вычислено, %: С, 63.99; Н, 8.06; Вг, 17.74; N, 3.11.

**1-Гексадецил-5-хлоризатин (4).** Оранжевый порошок, выход 92%, т. пл. 115–116°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3/DMCO-d^6$ ,  $\delta$  м.д.,  $J$  Гц): 0.79 т (3H,  $^3J_{H_{CCN}}$  7.0,  $CH_3$ ), 1.17–1.26 м (26H,  $13CH_2$ ), 1.56–1.63 м (2H,  $CH_2$ ), 3.62 т (2H,  $^3J_{H_{CCN}}$  7.2,  $NCH_2$ ), 6.91 д (1H,  $^3J_{H_{CCN}}$  8.4), 7.44 д (1H,  $^4J_{H_{CCN}}$  2.0), 7.51 д. д (1H,  $^3J_{H_{CCN}}$  8.4,  $^4J_{H_{CCN}}$  2.0). Масс-спектр,  $m/z$ : 406  $[M + H]^+$ . Найдено, %: С, 70.87; Н, 8.80; Cl, 8.60; N, 3.29.  $C_{24}H_{36}ClNO_2$ . Вычислено, %: С, 71.00; Н, 8.94; Cl, 8.73; N, 3.45.

#### Описание цикловольтамперометрического эксперимента

Потенциалы окисления измеряли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке в среде аргона. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ( $d = 2$  мм), в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. В качестве электрода сравнения использовали электрод  $Ag/AgCl/KCl$  (нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала составляла  $0.1$  В  $s^{-1}$ . В качестве фонового электролита использовали  $0.1$  М  $Bu_4NClO_4$ . Концентрация изатиннов составляла  $2$  ммоль  $l^{-1}$  для соединений **1** и **2**, и  $1$  ммоль  $l^{-1}$  для соединений **3** и **4**.

#### Кинетика фотовосстановления

Кинетику фотореакций 1-гексадецильных производных изатина в бензоле исследовали

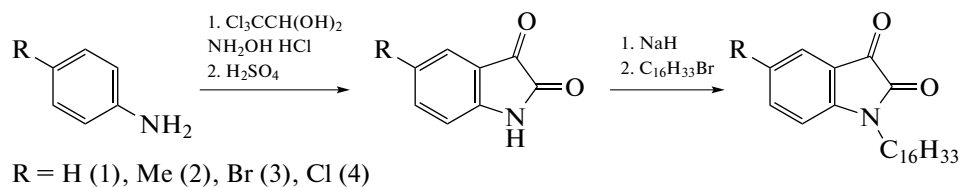
спектрофотометрически по убыли полосы поглощения ( $\lambda = 438$  нм) в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера. Бензольные растворы изатинов с концентрацией  $1.1$  ммоль/л в присутствии 50-кратного избытка аминов дегазировали вакуумированием, насыщали аргоном, затем помещали в атмосфере аргона в спектрофотометрическую кювету  $l = 1.0$  см и экспонировали на расстоянии  $12$  см от фокусирующего устройства. В качестве источника излучения использовали проектор BenQ MP622c. Эффективную константу скорости фотореакций изатинов ( $k_H$ ) определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости  $\ln([D_0]/[D_t]) - \tau$ , где  $\tau$  – время облучения раствора.

#### Кинетика фотополимеризации

Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением изатина (концентрация  $2.2$  ммоль/л) и амина в ОКМ-2. Кинетику фотополимеризации ОКМ-2 исследовали методом RT-FTIR-спектроскопии [20]. Регистрировали изменение интенсивности полосы двойной связи  $C=C$  метакрилата в ближней инфракрасной области в интервале от  $1630$  до  $1640$   $cm^{-1}$ . В качестве источника излучения использовался белый LED (Cree Xlamp XP-E2, диапазон излучения  $400-740$  нм,  $\lambda_{max} = 445, 540$  нм).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производные изатина были получены в два этапа: на первом этапе по реакции Зандмайера [21] из соответствующих анилинов были получены 5-замещенные изатины (хлор-, бром-, метил-), которые на втором были введены в реакцию алкилирования с 1-бромгексадеканом (схема 2).



**Схема 2.** Синтез 1-гексадецильных производных изатина, содержащих в положении 5 заместители различной природы.

В электронных спектрах поглощения бензольных растворов полученных изатинов длинноволновая полоса поглощения наблюдается в области  $350-550$  нм. Положение максимумов поглощения полосы для различных изатинов приведены в табл. 1. Облучение видимым светом бензольных

растворов 1-гексадецильных производных изатина в присутствии третичных аминов приводит к обесцвечиванию растворов. В качестве типичного примера на рис. 1 приведены изменения спектральных характеристик бензольного раствора **3** в присутствии триэтиламина при облучении рас-

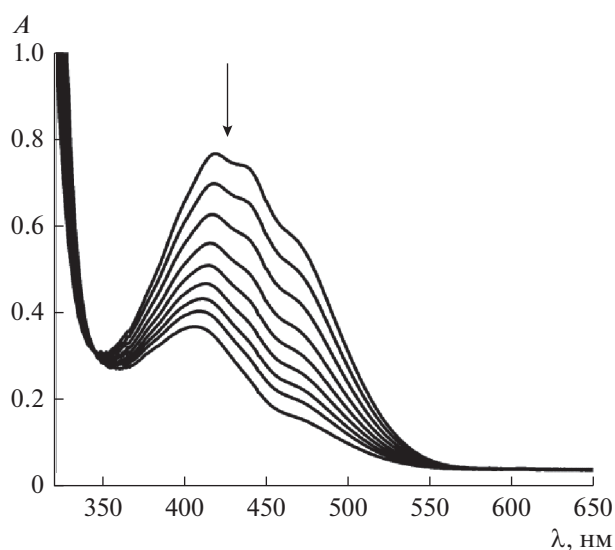
**Таблица 1.** Электрохимические характеристики реагентов и величины констант скорости фотовосстановления изатинов в присутствии третичных аминов ( $k_H$ )

Изатин (R)	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$E_{1/2}(A^-/A)$ , В	$k_H \times 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> (ТЭА)	$k_H \times 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> (ДМПТ)
1 (H)	430 (721)	-0.96	0.74	0.8
2 (Me)	438 (625)	-0.96	0.24	0.3
3 (Br)	438 (834)	-0.78	3	3.2
4 (Cl)	439 (712)	-0.76	1.4	1.3

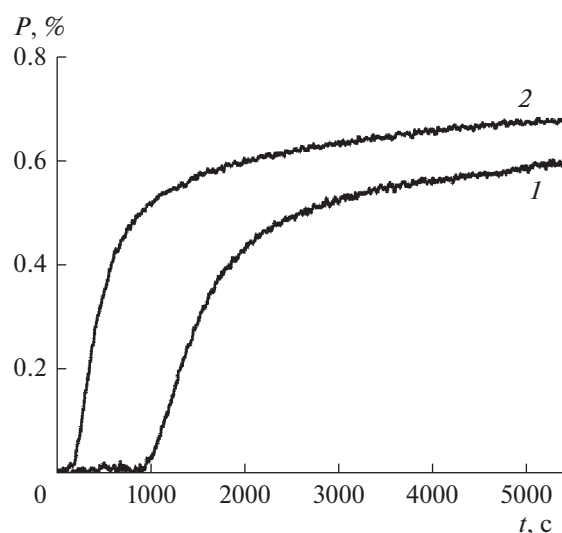
творя в течение одинаковых промежутков времени (15 с).

Определение величины эффективной константы фотовосстановления проводили по изменению интенсивности полосы поглощения изатинов при  $\lambda = 438$  нм. Полученные значения приведены в табл. 1. Видно, что и для пар “изатин-триэтиламин”, и для пар “изатин-ДМПТ” наблюдается тенденция к росту константы скорости фотовосстановления изатина ( $k_H$ ) с увеличением электроноакцепторности изатина. Наибольшая величина  $k_H$  наблюдается для пар ТЭА и ДМПТ с изатином 3.

Облучение растворов изатина и *N*-метилизатина в присутствии различных доноров водорода, в том числе аминов, приводит к образованию продуктов восстановления изатинов—изатидов [15]. Исследование методом флеш-фотолиза ( $\lambda_{\text{возб}} = 355$  нм) [16] показало, что процесс протекает через образование триплетного возбужденного состояния изатинов, энергия которого для незамещенного изатина находится в интервале от 49.3 до 54.3 ккал/моль, а для *N*-метилизатина не превышает 49.3 ккал/моль. Наличие в молекуле изатина тяжелого атома должно приводить к увеличению вероятности перехода из возбужденного синглетного в триплетное состояние. Последнее



**Рис. 1.** Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении бензольного раствора 3 в присутствии триэтиламина (концентрация изатина 1.1 ммоль, молярное соотношение 1/50, вакуум, общее время облучения 150 с, интервал между спектрами 15 с).



**Рис. 2.** Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии иницирующих систем: изатин 2 – ТЭА (кривая 1) и изатин 3 – ТЭА (кривая 2). [изатин] = 1.1 ммоль/л; [ТЭА] = 55 ммоль/л. Источник света белый LED (Cree Xlamp XP-E2, диапазон излучения 400–740 нм,  $\lambda_{\text{макс}} = 445, 540$  нм).

является активным в реакции отрыва атома водорода от молекулы амина и восстановлении изатина. Можно полагать, что значительное увеличение  $k_H$  при переходе от изатинов **1** и **2** к хлор- и особенно бромсодержащему изатинам **4** и **3**, соответственно, связано не только с усилением электроноакцепторности изатинов, но и с “эффектом тяжелого атома”.

Фотовзаимодействие изатина с донором водорода (ДН) приводит к образованию радикальных продуктов (схема 3). При использовании в качестве донора водорода аминов образующийся аминильный радикал способен инициировать полимеризацию мономеров (мет)акрилового ряда.

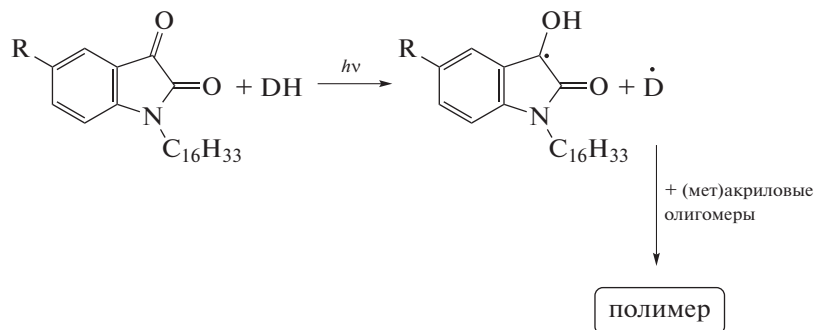


Схема 3. Фотоиницирование радикальной полимеризации системой “изатин–амин”.

На рис. 2 приведены кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии инициирующих систем из комбинаций изатинов **2** и **3** с ТЭА. Видно, что в условиях эксперимента эффективность фотоинициирующей системы на основе изатина **3** существенно выше, чем на основе изатина **2**: период индукции – 170 против 900 с; максимальная скорость полимеризации – 2 против 1 ммоль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, конверсия мономера через 1 ч экспонирования – 65 против 54%. Полученные различия в фотоинициирующей способности изатинов **2** и **3** коррелируют с различием реакционной способности данных изатинов в реакции фотовосстановления (табл. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые 1-гексадецильные производные изатина, содержащие в положении 5 заместители различной природы. Все синтезированные изатины способны к фотовосстановлению в присутствии третичных аминов при облучении видимым светом, при этом наличие атомов хлора и брома в 5 положении увеличивает скорость реакции. Показано, что система “изатин–амин” способна инициировать фотополимеризацию ОКМ-2 под действием видимого излучения.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00283). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспече-

ние развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garra P., Fuassier J.P., Lakhdar S., Yagci Y., Lalevée J. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 107. P. 101277.
2. Pigot C., Noirbent G., Brunel D., Dumur F. // Eur. Polym. J. 2020. V. 133. P. 109797.
3. Леньшина Н.А., Шурьгина М.П., Чесноков С.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2021. Т. 63. № 6. С. 383.
4. Чесноков С.А., Шурьгина М.П., Абакумов Г.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 319.
5. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A., Kolytugin D.A., Pisarenko A.V., Burkatovsky D.S., Baranov E.V., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Matital R.P., Aleynik D.Ya., Chesnokov S.A. // European Polymer Journal. 2022. V. 162. P. 110917.
6. Жиганшина Э.Р., Лысенков В.С., Лопатина Т.И., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 1.
7. Pandeya S.N., Smitha S., Jyoti M., Sridhar S.K. // Acta Pharm. 2005 V. 55. № 1. P. 27.
8. Pakravan P., Kashanian S., Khodaei M.M., Harding F.J. // Pharmacological Reports. 2013. V. 65. № 2. P. 313.
9. Kakkar R. // MedChemComm. 2019. V. 10. № 3. P. 351.
10. Nath R., Pathania S., Grover G., Akhtar M.J. // Journal of Molecular Structure. 2020. V. 1222. P. 128900.
11. Yang W., Sun M., Wang Y., Yan H., Zhang G., Zhang Q. // Polymer Chemistry. 2021. V. 12. № 15. P. 2317.
12. Kasi B., Kaliaperumal N., Murugesan V. // Journal of Molecular Structure. 2021. V. 1242. P. 130714.
13. Zhang S., Zhu X., Jin C. // Journal of Materials Chemistry A. 2019. V. 7. № 12. P. 6883.

14. *Som P.K., Banerjee A.N.* // European polymer journal. 1993. V. 29. № 6. P. 889.
15. *Haucke G., Seidel B., Graness A.* // Journal of photochemistry. 1987. V. 37. № 1. P. 139.
16. *Silva M.T., Netto-Ferreira J.C.* // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. V. 162. № 2–3. P. 225.
17. *Bogdanov A.V., Pashirova T.N., Musin L.I., Krivolapov D.B., Zakharova L.Y., Mironov V.F., Kononov A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 594. P. 69.
18. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
19. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
20. *Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P., Breedveld V., Henderson C.L., Grover M.A.* // Polymer. 2011. V. 52. № 3. P. 866.
21. *Sandmeyer T.* // Helv. Chim. Acta. 1919. V. 2. P. 234.