

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XLV

1976 г.

Вып. 2

УДК 541.14

## ТУШЕНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

*В. Я. Шляпинтох, В. Б. Иванов*

Рассмотрена кинетика и механизм процессов тушения кислорода в синглетном состоянии ( ${}^1\Delta_g$ ). Даны сводка констант скорости дезактивации синглетного кислорода в различных растворителях, констант скорости реакций синглетного кислорода с непредельными и ароматическими соединениями, констант скорости процессов тушения синглетного кислорода аминами, комплексными соединениями металлов, а также некоторыми другими соединениями. Рассмотрено влияние полимерной матрицы на реакционную способность акцепторов и эффективность тушителей. Обсуждается роль синглетного кислорода в процессах фотоокисления низко- и высокомолекулярных органических соединений.

Библиография — 77 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	202
II. Кинетика фотопреакций окисления синглетным кислородом	202
III. Механизм тушения	212
IV. Химические превращения тушителей	215
V. О направлениях дальнейших исследований	219

### I. ВВЕДЕНИЕ

В 1964 г. было показано<sup>1, 2</sup>, что многие реакции фотосенсибилизированного окисления идут с участием кислорода, находящегося в электронно-возбужденном синглетном состоянии, и что «синглетный» кислород может образовывать продукты окисления с выходом, близким к теоретическому. Эти работы вызвали большой интерес и стимулировали теоретические и прикладные исследования свойств и реакций синглетного кислорода. Из практических проблем особое внимание привлекли: возможности использования синглетного кислорода в препаративной органической химии, проблема смога и загрязнения атмосферы, проблема защиты биологических систем, а также низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений от фотосенсибилизированного окисления.

В настоящей статье в связи с проблемой повышения стойкости органических соединений по отношению к фотоокислению рассмотрены вопросы эффективности тушения синглетного кислорода и механизма действия тушителей.

По свойствам и реакциям синглетного кислорода можно рекомендовать ряд обзорных статей, появившихся в последние годы<sup>3-9</sup>.

### II. КИНЕТИКА ФОТОПРЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

В реакциях фотосенсибилизированного окисления основным источником синглетного кислорода ( ${}^1\text{O}_2$ ) считают реакцию тушения триплетного состояния сенсибилизатора  ${}^3\text{S}$  кислородом, находящемся в основном состоянии  ${}^3\text{O}_2$ :



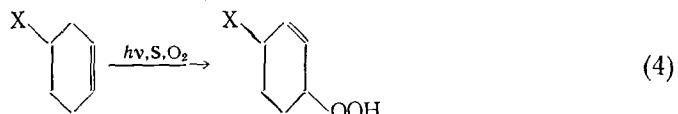
где  $^1S_0$  — основное синглетное состояние фотосенсибилизатора. Известны и другие реакции:



где  $^1S_1$  — возбужденное синглетное состояние фотосенсибилизатора. Однако, вероятность этих реакций, как правило, существенно ниже, чем (1).

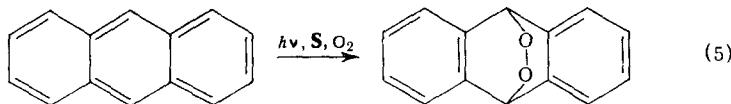
### 1. Характерные реакции синглетного кислорода

а) Окисление олефинов, содержащих аллильный атом H, до гидроперекисей. В реакции происходит характерное смещение двойной связи в аллильное положение, например,

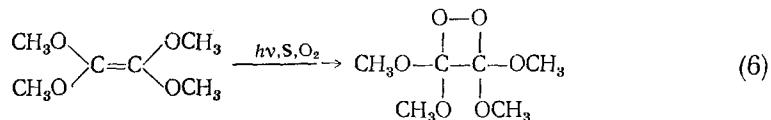


где X — заместитель.

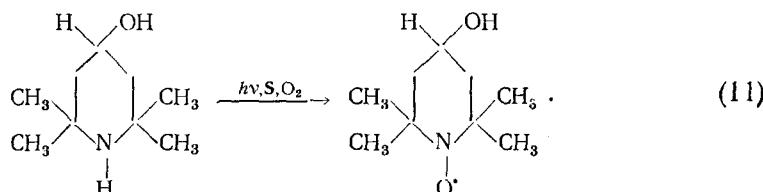
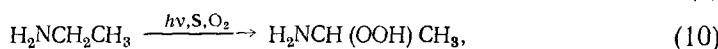
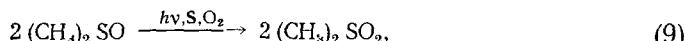
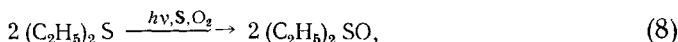
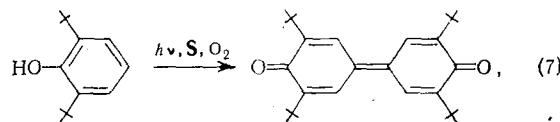
б) Присоединение  $^1O_2$  к диеновым углеводородам с образованием циклических перекисей, например,



в) Присоединение к олефинам, имеющим избыточную электронную плотность на двойной связи, с образованием 1,2-диоксетанов, например,



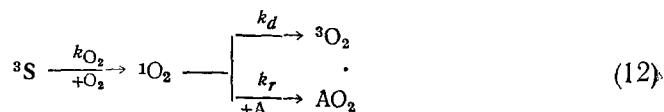
г) Взаимодействие  $^1O_2$  с восстановителями, например, с фенолами<sup>10</sup>, серусодержащими соединениями<sup>4, 11, 12</sup>, аминами<sup>4, 13-15</sup>, например,



## 2. Кинетика окисления в отсутствие тушителей

На окисление синглетным кислородом соединений с двойными связями практически не влияют эффективные ингибиторы радикально-цепных процессов окисления, например, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. С другой стороны, третичные алифатические амины — типичные тушители  ${}^1\text{O}_2$  — не тормозят радикально-цепной процесс окисления углеводорода (тетралина) молекулярным кислородом<sup>16</sup>. Таким образом, окисление синглетным кислородом соединений с двойными связями не идет по радикально-цепному пути.

Кинетическую схему окисления акцептора А можно записать следующим образом:



Отсюда:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{AO}_2}} = \frac{1}{\Phi^1\text{O}_2} \left( 1 + \frac{k_d}{k_r} \cdot \frac{1}{[\text{A}]} \right), \quad (13)$$

где  $\Phi_{\text{AO}_2}$  и  $\Phi^1\text{O}_2$  — квантовые выходы продукта окисления  $\text{AO}_2$  и образования синглетного кислорода соответственно. Схему (12) можно использовать не только для описания реакций присоединения синглетного кислорода к ненасыщенным молекулам (4) — (6), но и для других реакций синглетного кислорода. Так, недавно было показано, что реакция синглетного кислорода со вторичными и третичными аминами<sup>15</sup>, в которой образуется свободная валентность, также полностью описывается схемой (12).

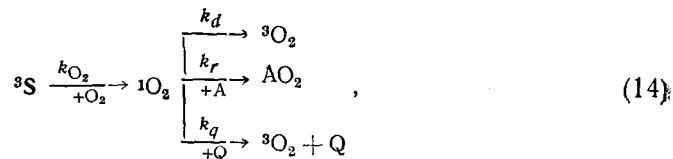
Из выражения (13) видно, что выход продукта определяется соотношением между скоростями реакций дезактивации  ${}^1\text{O}_2$  и взаимодействия  ${}^1\text{O}_2$  с А. Максимальное значение  $\Phi_{\text{AO}_2} = \Phi^1\text{O}_2$  достигается при условии:

$$k_r [\text{A}] \gg k_d.$$

Использование выражения (13) позволяет определить  $k_r/k_d$  — относительную реакционную способность акцептора по отношению к  ${}^1\text{O}_2$  — из зависимости квантового выхода от концентрации акцептора.

## 3. Кинетика окисления в присутствии тушителей

В присутствии тушителя Q синглетного кислорода кинетическая схема окисления акцептора принимает вид:



откуда:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{AO}_2}} = \frac{1}{\Phi^1\text{O}_2} \left[ 1 + \left( \frac{k_d}{k_r} + \frac{k_q [Q]}{k_r} \right) \cdot \frac{1}{[\text{A}]} \right]. \quad (15)$$

Как следует из соотношения (15), зависимость  $\Phi_{\text{AO}_2}$  от  $[\text{A}]$  должна спрямляться в координатах  $1/\Phi_{\text{AO}_2}$  —  $1/[\text{A}]$ , причем из зависимости углового коэффициента от  $[Q]$  можно определить значения параметров  $k_r/k_d$  и

$k_r/k_q$ , характеризующих относительные реакционные способности акцептора и тушителя по отношению к  ${}^1\text{O}_2$  соответственно.

В кинетических схемах (12) и (14) принималось, что  $\Phi {}^1\text{O}_2 = \Phi {}^3\text{S}$ . Однако эти величины не будут равны, если А или Q взаимодействуют с  ${}^3\text{S}$ . Если, например, Q тушит не  ${}^1\text{O}_2$ , а только  ${}^3\text{S}$  (константа скорости  $k_Q$ ), то

$$\frac{1}{\Phi_{AO_2}} = \frac{1}{\Phi_{^3S}} \left( 1 + \frac{k_q [Q]}{k_{O_2} [O_2]} \right) \left( 1 + \frac{k_d}{k_r [A]} \right). \quad (16)$$

Соотношение (16), так же как и (15), представляет собой прямую в координатах  $1/\Phi_{AO_2} - 1/[A]$ . Однако в отличие от (15) здесь величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, оказывается зависящей от  $[Q]$ . Кроме того, угловой коэффициент прямой (16) зависит от  $[O_2]$ . По этим признакам можно отличить тушение триплетного состояния фотосенсибилизатора от тушения синглетного кислорода.

Использование (13) и (15) позволяет получить по данным о концентрационной зависимости квантового выхода или о скорости окисления значения кинетических параметров  $k_r/k_d$ ,  $k_q/k_d$  и соответственно  $k_r/k_q$ .

#### 4. Эффективность тушителей в жидкофазных системах

Для получения абсолютных значений кинетических констант, характеризующих эффективность тушителей и реакционную способность акцепторов синглетного кислорода, были проведены исследования кинетики окисления и измерения времени жизни синглетного кислорода в различных растворителях методом импульсного фотолиза<sup>17-25</sup>.

ТАБЛИЦА I  
Значения  $k_d$  для различных растворителей

Растворитель	$k_d \cdot 10^{-3}$ , сек <sup>-1</sup>	Ссылки на ли- терату- ру	Растворитель	$k_d \cdot 10^{-3}$ , сек <sup>-1</sup>	Ссылки на ли- терату- ру
Вода	350	21	Циклогексан	41	21
D <sub>2</sub> O	350	21	Изооктан	40	22
Диметилформамид	140	19	Бензол — метанол (4 : 1)	38	23
Метанол	100	21	Пиридин	31	23
	100	11	Трет-бутиanol	30	23
a)	88	23	Диоксан	29	23
b)	97	23	Бензол	28	21
	200	19		80	19
Метанол — трет-бутиanol (1 : 1)	b) 60	26	Метилнитрил	23	21
Этанол	58	21	Хлороформ	12	21
	180	19	Метиленхлорид	7,3	22
n-Бутанол	52	23	Четыреххлористый угле-		
Бромбензол — метанол (4 : 1)	43	23	род	1	21

Примечание: а) и б) В качестве фотосенсибилизатора использовали соответственно метиленовый голубой и бенгальскую розу; в) оценка по данным<sup>26</sup> и табл. 1.

Как следует из схемы (12), реакции самопроизвольной гибели  ${}^1\text{O}_2$  и взаимодействия  ${}^1\text{O}_2$  с акцепторами представляют собой конкурирующие процессы. Из табл. I видно, что значения  $k_d$  очень сильно изменяются при переходе от одного растворителя к другому. Значения  $k_d$  велики и соответствуют значениям времени жизни  ${}^1\text{O}_2$  в различных рас-

ТАБЛИЦА 2

Значения  $k_r$  для реакций олефинов с синглетным кислородом в растворах

Соединение	Растворитель	$k_r, \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
1-Нонен	Метанол	а) $7,5 \cdot 10^2$	27
4-Метилциклогексен	Метанол	а) $5 \cdot 10^3$	27
Циклогексен	Метанол	а) $7,5 \cdot 10^3$	27
2,3-Диметил-1-бутен	Метанол	а) $1,5 \cdot 10^4$	27
2-Гексен	Метанол	а) $6,5 \cdot 10^4$	27
Цикlopентен	Метанол	а) $1 \cdot 10^5$	27
2,3-Диметилциклогексен	Метанол	а) $3,5 \cdot 10^5$	27
1-Метилциклогексен	Метанол	а) $3 \cdot 10^5$	27
2-Метил-2-бутен	Метанол — трет-бутиanol (1 : 1)	б) $5 \cdot 10^5$	26
2-Метил-2-пентен	Пиридин	в) $6 \cdot 10^5$	28
<i>p</i> -Хлортриметилстирол	Трет-бутиanol	г) $6 \cdot 10^5$	26
1-Метилцикlopентен	Метанол	д) $8 \cdot 10^5$	29
Циклогексадиен	Метанол — трет-бутиanol (1 : 1)	б) $5 \cdot 10^6$	26
Цикlopентадиен	Метанол	а) $2,5 \cdot 10^6$	27
1,2-Диметилциклогексен	Метанол	д) $1 \cdot 10^7$	30
2,3-Диметилбутен-2	Метанол	д) $3 \cdot 10^7$	30
	Метанол	а) $2 \cdot 10^7$	27
	Метанол	а) $4 \cdot 10^7$	27
	Метанол	д) $3 \cdot 10^7$	30
	Метанол	д) $2 \cdot 10^7$	31
	Метанол — трет-бутиanol	б) $2 \cdot 10^7$	26
β-Каротин	Бензол	е) $1,3 \cdot 10^{10}$	25
	Бензол	е) $2 \cdot 10^{10}$	21
	Бензол — метанол (4 : 1)	е) $3 \cdot 10^{10}$	11

Примечание. а) Пересчитано из относительных значений на основе  $k_r = 4 \cdot 10^7$  для 2,3-диметилбутена-2; б) пересчитано на основе  $k_d = 6 \cdot 10^4$ ; в) пересчитано на основе  $k_q = 1 \cdot 10^7$  для триэтиламина; г) пересчитано на основе  $k_d = 3 \cdot 10^4$ ; д) пересчитано на основе  $k_d = 1 \cdot 10^6$ ; е) значение  $k_q$ .

тврорителях в пределах от микросекунды до миллисекунды. Для того, чтобы эффективно шло окисление, кислород должен успеть за такое время вступить в реакцию с акцепторами; следовательно, константы скорости  $k_r$  также должны быть большими. Из соотношения (13) видно,

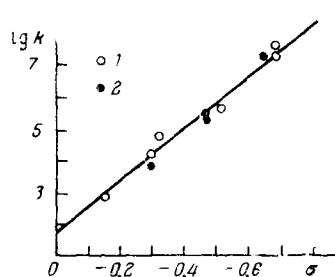


Рис. 1

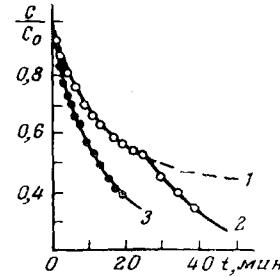


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма констант скорости реакций олефинов с синглетным кислородом от величины  $\sigma_n$  заместителей:  
1 — ациклические олефины, 2 — производные циклогексена

Рис. 2. Изменение концентрации антрацена С (начальная концентрация  $C_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в полистирольной пленке при облучении на воздухе светом 365 нм: 1 — непрерывное облучение; 2 — повторное облучение после 10 мин прогрева при 100°; 3 — периодический режим: после получения каждой экспериментальной точки, показанной на кривой, проводили 10 мин прогрев при 100°

что доля  $\eta$  синглетного кислорода, вступающего во взаимодействие с акцептором

$$\eta = 0,5 \text{ при } k_d = k_r \cdot [A],$$

или

$$[A]_{\eta=0,5} = \frac{k_d}{k_r}. \quad (17)$$

Соотношение (17) наглядно показывает, при каких концентрациях акцептора или при каких значениях кинетических констант самопроизвольная гибель кислорода и процесс окисления идут со сравнимыми скоростями.

Значения  $k_r$  для некоторых олефинов и ароматических соединений приведены в табл. 2 и 3. Видно, что значения  $k_r$  очень сильно зависят от строения акцепторов кислорода. В то же время зависимость  $k_r$  от природы растворителя оказывается сравнительно слабой. Как показано на рис. 1, влияние заместителей на величину  $k_r$  можно описать уравнением Хамметта \*.

ТАБЛИЦА 3

**Значения  $k_r$  для реакций синглетного кислорода с ароматическими соединениями в растворах**

Соединение	Растворитель	$k_r, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
Антрацен	Бензол	а) $7 \cdot 10^4$	33
	Бензол	а) $5 \cdot 10^4$	34
9,10-Дифенилантрацен	Бензол — этанол (8 : 1)	б) $9 \cdot 10^4$	58
	Бензол	а) $5 \cdot 10^5$	33
Нафтацен	Бензол	а) $6 \cdot 10^5$	34
	Пиридин	в) $8 \cdot 10^6$	35
9,10-Диметилантрацен	Метиленхлорид	1,8 · 10 <sup>7</sup>	36
	Бензол — этанол (8 : 1)	б) $7 \cdot 10^6$	15
Рубрен	Пиридин	в) $4 \cdot 10^6$	35
	Пиридин	в) $9 \cdot 10^7$	35
2-Фенилфуран	—	7 · 10 <sup>7</sup>	22
	Бензол	а) $3 \cdot 10^7$	37
2-Метилфуран	Бензол	а) $2 \cdot 10^7$	33
	Метанол	г) $6 \cdot 10^7$	31
2,5-Дифенилфуран	Метанол	г) $9 \cdot 10^7$	31
	Метанол	г) $1 \cdot 10^8$	31
2,5-Диметилфуран	Метанол	4,5 · 10 <sup>7</sup>	23
	Метанол	г) $4 \cdot 10^8$	31
1,3-Дифенилизобензофуран	Метанол	г) $1 \cdot 10^8$	30
	Метанол — трет-бутиanol (1 : 1)	д) $5 \cdot 10^7$	26
	Вода	1,5 · 10 <sup>9</sup>	38
	Трет-бутиanol	0,6 · 10 <sup>9</sup>	23
	Бромбензол — метанол (4 : 1)	0,7 · 10 <sup>9</sup>	23
	n-Бутанол	0,8 · 10 <sup>9</sup>	23
	Бензол — метанол (4 : 1)	0,9 · 10 <sup>9</sup>	23
	Бензол — метанол (4 : 1)	1,5 · 10 <sup>9</sup>	25
	Метанол	1,3 · 10 <sup>9</sup>	23
	Метанол	0,7 · 10 <sup>9</sup>	17
	Пиридин	2,1 · 10 <sup>9</sup>	23

*Примечание:* а) Пересчитано на основе  $k_d = 2,8 \cdot 10^4$ ; б) пересчитано на основе  $k_r = 4 \cdot 10^7$  для диметилантрацена; в) пересчитано на основе  $k_r = 4 \cdot 10^7$  для 2,3-диметилбутена-2; г) пересчитано на основе  $k_d = 1 \cdot 10^6$ ; д) пересчитано на основе  $k_d = 6 \cdot 10^4$ .

\* В данном примере для построения корреляционной зависимости использованы  $\sigma_n$ -константы заместителей.

ТАБЛИЦА 4

Значения констант скорости тушения  $k_q$  синглетного кислорода аминами и их производными в жидкой фазе

Соединение	Растворитель	$k_q, л\cdot моль^{-1}\cdot сек^{-1}$	Ссылки на литературу
Изопропиламин	Метанол	$4,5 \cdot 10^4$	39
Циклогексиламин	Метанол	$8 \cdot 10^4$	39
Пирролидин	Метанол	$2 \cdot 10^5$	39
Бензиламин	Метанол	$2,5 \cdot 10^5$	39
Трет-бутиламин	Метанол	$6,5 \cdot 10^5$	39
Пиперидин	Метанол	$9 \cdot 10^5$	39
Пиперазин	Метанол	$1 \cdot 10^6$	39
Никотин	Метанол	б) $1,5 \cdot 10^6$	28
Диэтиламин	Метанол	$2 \cdot 10^6$	39
Дифениламин	Метанол	$6 \cdot 10^6$	39
Диазабицикло-2,2,2-октан (ДАВСО)	Метанол	$7,5 \cdot 10^6$	39, 40
	Бензол — метанол (4 : 1)	$1,5 \cdot 10^7$	11
	<i>n</i> -Бутанол	$4,5 \cdot 10^6$	40
	изооктан	$3,5 \cdot 10^7$	22
	Метиленхлорид	$3,5 \cdot 10^7$	22
	Метанол	в) $1 \cdot 10^7$	40
Триэтиламин	Бензол — метанол (1 : 1)	б) $1,5 \cdot 10^7$	41
2,2,6,6-Тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил	Метиленхлорид	г) $5 \cdot 10^7$	36
1,2,2,6,6-Пентаметил-4-оксипиперидин	Бензол — этанол (1 : 1)	д) $3 \cdot 10^7$	42
1,2,2,6,6-Гентаметил-4-пиперидиловый эфир октадецилкарбоновой кислоты	Бензол — этанол (1 : 1)	д) $7 \cdot 10^7$	42
1,2,2,6,6-Пентаметил-4-пиперидиловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил-β-пропионовой кислоты	Метанол	$1 \cdot 10^8$	39
N,N-диметиланилин	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (фреон 113)	а) $7,5 \cdot 10^7$ 2 · 10 <sup>5</sup>	20
β-Нафтиламин	Этанол	а) $8 \cdot 10^7$ $3,5 \cdot 10^8$	43
N-Изопропил-N'-фенилпарафенилendiамиин	Изооктан	е) $6 \cdot 10^8$	43
N,N,N',N'-Тетраметилфенилendiамиин	Метанол	$6 \cdot 10^8$	39
N-Фенил-N'-циклогексилпарафенилendiамиин	Этанол	ж) $5 \cdot 10^8$	—
Ортофенилendiамиин	2-Бутокситанол	е) $5 \cdot 10^9$	22
	Этанол	е) $3 \cdot 10^8$	43

Примечание: а) Растворитель не указан; б) получено на основе  $(k_q)_{ДАВСО} = 1 \cdot 10^7$ , в) по данным <sup>38</sup>, в пиридине  $(k_q)_{ДАВСО} \approx (k_q)$  триэтиламин; г) получено на основе  $k_d = 7,3 \cdot 10^4$ ; д) оценено по данным <sup>42</sup> на основе  $(k_q)_{ДАВСО} = 1 \cdot 10^7$ ; е) пересчитано по относительным скоростям в предположении, что для N-фенил-N'-циклогексилпарафенилendiамиина  $k_q = 5 \cdot 10^8$ ; ж) значение констант принято на основе предыдущих двух строк; з) на основе  $k_d = 4 \cdot 10^6$  для 2-бутокситанола <sup>22</sup>.

В табл. 4 и 5 дана сводка значений констант скорости тушения синглетного кислорода аминами и их производными, а также металлорганическими соединениями. Константы скорости тушения β-каротином приведены на последних строках табл. 2. Из таблиц видно, что константы скорости тушения β-каротином и некоторыми металлорганическими соединениями равны или близки к диффузионным. Очень велики значения констант  $k_q$  для ряда аминов. Значения  $k_q$  могут быть описаны уравнением Хамметта (см., например, <sup>39, 40</sup>).

В отличие от констант  $k_t$  для олефинов и ароматических соединений, значения констант  $k_q$  для аминов могут сильно зависеть от природы растворителя. Однако характер зависимости определяется строением амина. Так, например, N,N-диметил-анилин и N-метиламин тушат  ${}^1O_2$  в метаноле на три порядка сильнее, чем во фреоне 113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>). В то же вре-

ТАБЛИЦА 5

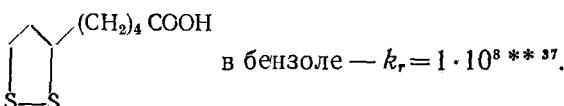
Значения констант скорости тушения  $k_q$  синглетного кислорода металлогорганическими соединениями в жидкой фазе \*

Тушитель	Растворитель	$k_q$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Ссылки на литературу
Ni(II)-3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензоат	Бензол — этанол (1 : 1)	$8 \cdot 10^6$ **	42
Ферроцен	Бензол	$9 \cdot 10^6$	25
Bi(III)-Диметилдитиокарбамат	Метиленхлорид	$1 \cdot 10^7$	36
Ni(II)-Bis(бутил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензилфосфонат)	Метиленхлорид	$1,4 \cdot 10^7$	22
Zn(II)-Bis( <i>n</i> -бутилдитиокарбамат)	Бензол — этанол (1 : 1)	$8 \cdot 10^6$ **	42
Ni(II)-Ацетилацетонат	Метиленхлорид	$6 \cdot 10^6$	36
Ni(II)-Bis[2,2'-тио-бис(4-трет-октил)-фенолят]	Сероуглерод	$2 \cdot 10^7$	24
Ni(II) ( <i>n</i> -бутиламин) [2,2'-тио-бис(4-трет-октил) фенолят]	Метиленхлорид	$7,5 \cdot 10^7$	44
Ni(II)-Bis[2,2'-тио-бис-(4-трет-октилфенолят)]	Изооктан	$1,3 \cdot 10^8$	22
Co(II)-Дизопропилдитиокарбамат	Сероуглерод	$1,5 \cdot 10^8$	24
Ni(II)-Bis(2-окси-5-метоксифенил-N- <i>n</i> -бутилальдимин)	Изооктан	$1,8 \cdot 10^8$	22
Ni(II)N-оксиформметилимидоил-4-метилфенолят	Сероуглерод	$5 \cdot 10^8$	24
Ni(II)N-оксиформ- <i>n</i> -нонилимидоил-метилфенолят	Метиленхлорид	$1,9 \cdot 10^9$	44
Pd(II)N-оксиформгентадецилимидоил-4-трет-бутилфенолят	Изооктан	$2,4 \cdot 10^9$	44
Ni(II)-Дизопропилдитиокарбамат	Бензол	$2,7 \cdot 10^9$	25
Fe(III)-Дизопропилдитиокарбамат	Бензол	$3 \cdot 10^9$	25
Ni(II)-Дизопропилдитиофосфат	Бензол	$6 \cdot 10^9$	25
Ni(II)-Ди- <i>n</i> -бутилдитиокарбамат	Метиленхлорид	$3,4 \cdot 10^9$	44
	Метиленхлорид	$3,8 \cdot 10^9$	44
	Метиленхлорид	$5,4 \cdot 10^9$	44
	Сероуглерод	$4 \cdot 10^9$	24
	Изооктан	$7 \cdot 10^9$	22
	Метиленхлорид	$3,5 \cdot 10^9$	36

\* Примечание. \* Недавно появилось несколько новых работ, в которых определены значения  $k_q$  для большого числа комплексов переходных металлов <sup>75-77</sup>, наиболее эффективные из которых тушат синглетный кислород с константами скорости, близкими к диффузионной <sup>77</sup>. \*\* Оценено по данным [42] на основе  $k_q$  ДАВСО =  $1 \cdot 10^7$ .

Мя значения констант скорости тушения диэтиламином и триэтиламином различаются для тех же растворителей всего в несколько раз.

Выше уже отмечалось, что в качестве тушителей синглетного кислорода могут выступать фенолы, азиды, серусодержащие соединения. Для очень небольшого числа соединений этих классов известны кинетические константы. Так, для  $\text{NaN}_3$ <sup>45</sup> в метаноле  $k_q = 2,2 \cdot 10^8$ , для гидрохинона в смеси бензола с метанолом (4 : 1)  $k_q \leqslant 7 \cdot 10^{11}$ \*, для диэтилсульфида в том же растворителе —  $6 \cdot 10^{11}$ , для липоидной кислоты

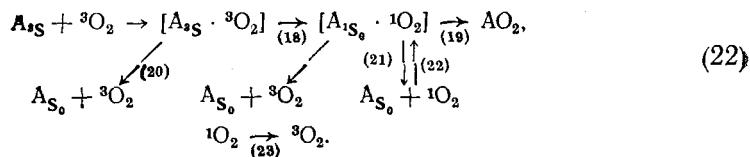


\* Тушит также  ${}^3\text{S}$ .

\*\* Пока не установлено, реагирует ли липоидная кислота с  ${}^1\text{O}_2$  или действует как тушитель <sup>37</sup>.

## 5. Влияние полимерной матрицы на кинетику и константы скорости тушения

В кинетических схемах окисления синглетным кислородом, рассмотренных выше, принималось, что  $^1\text{O}_2$  образуется в результате взаимодействия с фотосенсибилизатором. Однако хорошо известны и изучены в деталях фотопрекции, в которых синглетный кислород образуется по реакции с окисляемым веществом, возбуждаемым светом, а затем вступает с ним во взаимодействие<sup>46</sup>:



Здесь синглетный кислород образуется в реакции с тройственным акцептором  $A \cdot s$ . Характерная особенность этой схемы состоит в том, что комплекс  $A_{s_0} \cdot ^1O_2$  — предшественник продукта  $AO_2$  — образуется в двух различных реакциях — в реакции (18) внутри клетки, отмеченной скобками (в месте встречи  $A \cdot s$  и  $^3O_2$ , и в реакции (22) между невозбужденной молекулой акцептора и синглетным кислородом, вышедшим из клетки в объем.

Нетрудно видеть, что при заданных значениях кинетических констант кинетический закон реакции определяется концентрацией  $A$ . В области очень малых  $[A]$  комплекс  $A_{S_0} \cdot ^1O_2$  образуется исключительно по реакции (18), и реакция получения  $A_O$  имеет первый порядок по окисляемому веществу. Частицы  $^1O_2$ , вышедшие из клетки (реакция (21)), погибают в процессе (23), не успев прореагировать с  $A$  (реакция (19)), так как расстояния между частицами  $A$  очень велики. В области очень больших  $[A]$  комплекс  $A_{S_0} \cdot ^1O_2$  образуется по реакциям (18) и (22). Каждая частица  $^1O_2$ , вышедшая из клетки, реагирует с  $A$ , и поэтому квантовый выход от  $[A]$  не зависит. В области средних концентраций комплекс  $A_{S_0} \cdot ^1O_2$  также образуется по реакциям (18) и (22), но квантовый выход растет с увеличением  $[A]$ ; порядок реакции по окисляемому веществу промежуточный между первым и вторым.

Как было недавно показано в<sup>47-49</sup>, при проведении фотопроцесса в полимерной матрице кинетические закономерности оказываются иными: порядок реакции по окисляемому веществу значительно выше второго, и реакция быстро замедляется. В качестве примера на рис. 2 показаны кинетические кривые изменения концентрации антрацена, растворенного в полистирольной пленке, при фотоокислении под действием света 365 нм на воздухе при комнатной температуре. Если в некоторый момент облучение прекратить, прогреть образец в течение 15—20 мин в темноте при 95—100°, охладить до комнатной температуры и продолжить облучение, реакция возобновляется (кривая 2) и снова затормаживается в условиях непрерывного облучения. При периодическом и достаточно частом прогреве после облучения (термическая активация) реакция идет быстрее (кривая 3) и ее кинетика соответствует жидкофазной.

В общих словах эффект быстрого торможения и остановки реакции можно объяснить тем, что полимер представляет собой негомогенную систему, и поэтому вероятность фотоокисления не одинакова в разных точках полимера. В реакцию сначала вступают частицы, расположенные в точках, где квантовый выход выше, и в ходе реакции квантовый выход постепенно падает. В работах<sup>48, 49</sup> для описания негомогенности

полимера и влияния полимерной матрицы на кинетику окисления была предложена модель, согласно которой в полимере молекулы субстрата вместе с молекулами кислорода находятся в ячейках (клетках), различающихся по проницаемости по отношению к кислороду. В рамках этой модели в области низких концентраций субстрата вероятность фотопрерывания тем выше, чем меньше проницаемость ячейки, так как уменьшению проницаемости соответствует увеличение времени жизни пары А —  $^1\text{O}_2$ . При больших концентрациях А в области преимущественного протекания бимолекулярной реакции первыми, наоборот, вступают в реакцию частицы в ячейках с высокой проницаемостью. В этой модели торможение реакции связывается с постепенным расходованием частиц, расположенных в более благоприятных для реакции зонах полимерной матрицы, а термическая активация объясняется восстановлением первоначального распределения субстрата по ячейкам с различной проницаемостью в результате увеличения интенсивности молекулярных движений при повышенных температурах. В работе<sup>49</sup> на основе изложенных представлений при различных выбранных законах распределения ячеек по проницаемости дана количественная теория таких самотормозящих процессов окисления синглетным кислородом.

Первые данные по константам скорости процессов тушения и окисления<sup>38</sup> показывают, что полимерная матрица оказывает существенное влияние на эти процессы (табл. 6). Прежде всего обращает на себя внимание корреляция между значениями констант в жидкой и твердой фазах, а также нивелировка кинетических констант для твердой фазы. Так, например, для полистирола самое большое значение  $k_q/k_d$  в 50 раз выше, чем самое низкое, в то время как для метиленхлорида соответствующие значения различаются в 5000 раз. Иными словами, различные тушители по своей эффективности различаются в твердой фазе значительно меньше, чем в жидкой. Подобное явление нивелировки наблюдалось прежде для реакционной способности различных антиоксидантов по отношению к перекисным радикалам в твердом полистироле<sup>50</sup>. Там нивелировку удалось объяснить зависимостью скорости химического превращения и от реакционной способности антиоксидантов, и от подвижности реагентов в полимерной матрице. Можно ли этот механизм распространить на реакции тушения  $^1\text{O}_2$ , сказать пока трудно — мало экспериментальных данных.

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление значений кинетических констант для раствора (метиленхлорид) и полимера (полистирол) при комнатной температуре<sup>38</sup>

Соединение	Метиленхлорид		Полистирол		$(k_q/k_d)_J$ $(k_q/k_d)_{TB}$	$(k_r/k_d)_J$ $(k_r/k_d)_{TB}$
	$k_q/k_d$ , л·моль <sup>-1</sup>	$k_r/k_d$ , л·моль <sup>-1</sup>	$k_q/k_d$ , л·моль <sup>-1</sup>	$k_r/k_d$ , л·моль <sup>-1</sup>		
β-Каротин	$3,6 \cdot 10^6$	—	$8 \cdot 10^3$	—	450	—
Дибутилдитиокарбамат никеля	$4,7 \cdot 10^5$	—	$1,1 \cdot 10^3$	—	420	—
Рубрен	—	$9 \cdot 10^3$	—	70	—	140
1,2,2,6,6-Пентаметил-4-оксипиперидин	$7,3 \cdot 10^3$	—	$4,2 \cdot 10^2$	—	17	—
Тетрацен	—	$2,5 \cdot 10^3$	—	50	—	50
Диметилдитиокарбамат висмута	$1,5 \cdot 10^3$	—	$2,4 \cdot 10^2$	—	6	—
Ni(II)-Бис[(3,5-ди-трит-бутил-4-оксибензил)fosfonat]	$5,1 \cdot 10^2$	—	$1,7 \cdot 10^2$	—	3	—
Антрацен	—	1,8	—	0,25	—	7

По данным табл. 6 впечатление такое, что для полимерной матрицы непропорционально сильно снижается эффективность наиболее сильных тушителей. На основе опытов с рубреном, тетраценом и антраценом можно также заметить, что при переходе от жидкой фазы к твердой значения  $k_q$  убывают меньше, чем  $k_r$ .

В полистироле тушение  $^1\text{O}_2$  дибутилдитиокарбаматом Ni(II), диметилдитиокарбаматом Bi(III) и Ni(II)-солью эфира 4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензилfosфоновой кислоты не сопровождается изменением спектров поглощения этих веществ. Их концентрация практически не изменяется. Это означает, что в твердом полимере так же, как и в растворах, эти соединения тушат  $^1\text{O}_2$  по физическому механизму.

### III. МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ

#### 1. Тушение путем переноса заряда

Представления о механизме тушения были развиты в работе<sup>51</sup> на основе обнаруженной там корреляции между величинами  $k_q$  для газовой фазы и потенциалами ионизации  $I_p$  тушителей — аминов. Позже аналогичные корреляции были найдены для тушения серусодержащими

ТАБЛИЦА 7  
Значения потенциалов ионизации и констант тушения  $^1\text{O}_2$   
серусодержащими соединениями в газовой фазе<sup>12</sup>

Тушитель	$I_p$ , эв	$k_q$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Метилмеркаптан	9,44	$2,3 \cdot 10^3$
Диметилдисульфид	9,05	$1,0 \cdot 10^4$
Тиофен	8,86	$3,6 \cdot 10^4$
Диметилсульфид	8,69	$1,6 \cdot 10^6$
Диэтилсульфид	8,42	$4,1 \cdot 10^6$

соединениями в газовой фазе (табл. 7) и аминами в жидкой фазе (табл. 8).

На основе этих корреляций был сделан вывод о том, что тушение осуществляется через образование комплекса с переносом заряда, в котором  $^1\text{O}_2$  выступает в роли акцептора электрона<sup>51</sup>. Этот комплекс образуется лишь в момент соударения и не находится в равновесии с реагентами. Это видно из того факта, что для газовой фазы константа скорости тушения  $^1\text{O}_2$  аминами (A) увеличивается с ростом температу-

ТАБЛИЦА 8  
Значения констант скорости тушения  $^1\text{O}_2$  аминами в метанольном растворе<sup>39</sup>

Тушитель	$I_p$ , эв	$k_q \cdot 10^{-6}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Тушитель	$I_p$ , эв	$k_q \cdot 10^{-6}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Циклогексиламин	8,86	0,08	1,4-Пиперазин	8,21	1,2
Трет-бутиламин	8,83	0,66	Диэтиламин	8,01	1,9
Изопропиламин	8,72	0,05	Пиперидин	7,85	0,92
Бензиламин	8,64	0,26	ДАВСО	7,52	7,3
Пирролидин	8,30	2,1	Триэтиламин	7,50	9,3
Гексаметилентетраамин	8,26	0,20	N-Метиланилин	7,30	27
			N,N-Диметиланилин	7,10	120

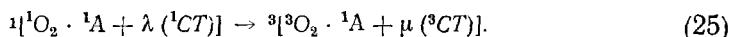
ры<sup>51</sup>. Для «равновесного» комплекса можно было бы ожидать обратной зависимости, так как повышение температуры ведет к снижению его равновесной концентрации.

Из суммарного уравнения процесса тушения



видно, что этот процесс происходит с изменением суммарного спина, и поэтому в соответствии с правилом Вигнера должен был бы иметь пониженную вероятность, тем более, что рассматриваемая здесь система не содержит ни тяжелых атомов, ни парамагнитных тушителей или катализаторов, снижающих степень запрета за счет спин-орбитального взаимодействия. Однако по мнению авторов<sup>51</sup>, в системе  ${}^1\text{O}_2$  — тушитель в синглетном состоянии для обращения спина достаточны даже слабые спин-орбитальные взаимодействия.

Исходное состояние системы  ${}^1\text{O}_2 - {}^1\text{A}_0$  можно рассматривать как суперпозицию невозмущенного синглетного состояния комплекса  ${}^1\text{O}_2 \cdot {}^1\text{A}_0$  и синглетного состояния комплекса с переносом заряда  $\lambda({}^1\text{CT})$ , где  $\lambda$  указывает, в какой мере соединение  ${}^1\text{O}_2 \cdot {}^1\text{A}_0$  имеет характер комплекса с переносом заряда. Соответственно, конечное состояние можно представить как суперпозицию триплетного состояния комплекса  ${}^3\text{O}_2 \cdot {}^1\text{A}_0$  и триплетного состояния с переносом заряда  $\mu({}^3\text{CT})$ . Поскольку синглетное и триплетное состояния комплекса с переносом заряда мало отличаются по энергии, даже слабое спин-орбитальное взаимодействие между синглетным и триплетным состояниями с переносом заряда (создаваемое, например, атомами азота или серы) может превратить исходные и конечные состояния в состояния со «смешанной» мультиплетностью и, таким образом, хотя бы частично разрешить переход



С этой точки зрения наблюдаемая корреляция между константами скорости тушения и потенциалами ионизации объясняется увеличением веса состояний с переносом заряда в исходной и конечной системах и соответствующим усилением смешения состояний с разной мультиплетностью<sup>51</sup>.

Представления о протекании процессов тушения  ${}^1\text{O}_2$  через состояния с переносом заряда нашли дальнейшее подтверждение в работе<sup>40</sup>, где исследованы тушение  ${}^1\text{O}_2$ , а также тушение флуоресценции ароматических углеводородов различными аминами, которое осуществляется в электронно-возбужденном комплексе с переносом заряда, образуемым ароматическим соединением и амином. В работе<sup>40</sup> для каждого из исследованных аминов было показано существование корреляционной линейной зависимости между логарифмом констант скорости тушения и величиной, характеризующей сродство синглетно-возбужденной молекулы к кислороду. При этом интересно, что на прямую, построенную по данным о тушении флуоресценции синглетных состояний ароматических соединений, ложится и точка, характеризующая константу скорости тушения синглетного кислорода.

## 2. Тушение путем переноса энергии

Тушение  ${}^1\text{O}_2$  путем переноса энергии может идти по уравнению



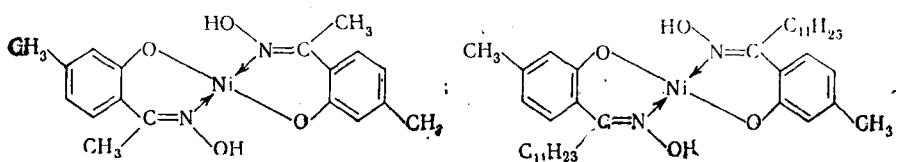
где  ${}^1\text{Q}_0$  и  ${}^3\text{Q}_0$  — основные синглетное и триплетное состояния тушителя. Этот процесс не требует изменения суммарного спина и поэтому является разрешенным. Изменение мультиплетности одного только кисло-

рода запрещено правилом Вигнера и имеет поэтому малую вероятность. Для того чтобы процесс (26) имел высокую константу скорости, нужно, чтобы для энергий соответствующих состояний кислорода и тушителя выполнялось условие  $E^{\circ}_{O_2} \geq E^{\circ}_{Q_0}$ . Поскольку  $E^{\circ}_{O_2}$  составляет всего  $22,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , энергия триплетного уровня эффективного тушителя  ${}^1O_2$  должна быть очень низка.

Первое исследование тушителя, действующего по механизму переноса энергии, было выполнено в работе<sup>14</sup>, где наблюдалось очень сильное двадцатикратное снижение скорости фотосенсибилизированного окисления 2-метил-2-пентена ( $0,1 M$ ) при в 1000 раз меньшей концентрации  $\beta$ -каротина. Этот тушитель превосходил по эффективности другие исследованные. В результате тушения происходила *цикло-, транс-*-изомеризация тушителя —  $\beta$ -каротина. Было известно, что  $\beta$ -каротин с диффузионной константой скорости тушит низкое по энергии ( $29 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) триплетное состояние хлорофилла, т. е.  $E^{\circ}_{Q_0} \leq 29 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ <sup>52</sup>. Эффективность тушения  ${}^1O_2$  убывает, если вместо  $\beta$ -каротина, содержащего систему из 11 сопряженных связей, использовать другие тушители этого класса, но с более короткой цепочкой сопряжения. Соединение с пятью сопряженными связями уже совсем не ингибитирует окисление.

На основе этих фактов, хотя и не была известна энергия триплетного уровня  $\beta$ -каротина, авторы<sup>14</sup> пришли к выводу о том, что тушение  ${}^1O_2$   $\beta$ -каротином осуществляется по механизму переноса энергии с диффузионной константой скорости. Принятое ими значение  $k_q$  приведено в табл. 2. Вычисленное на основе этой величины значение  $k_d$  для метанола оказалось равным  $1 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ , что очень хорошо согласуется с последующими прямыми измерениями (см. табл. 1).

Прямым методом тушения  ${}^1O_2$  путем переноса энергии электронного возбуждения на  $\beta$ -каротин было доказано в работе<sup>25</sup>, где методом импульсного лазерного фотолиза получали синглетный кислород, индуцировавший образование триплетного состояния  $\beta$ -каротина, и исследовали кинетику его накопления и гибели. Значение  $k_q$  оказалось близким к значению, полученному в<sup>14</sup> на основе предложения о том, что тушение происходит при каждой встрече  ${}^1O_2$  и  $\beta$ -каротина. В работе<sup>25</sup> были найдены и другие тушители с низкими триплетными уровнями, например:



тушащие  ${}^1O_2$  с константами скорости, близкими к диффузионным —  $3,0 \cdot 10^9$  и  $2,7 \cdot 10^9$  соответственно. Тушение этими соединениями, видимо, идет по механизму переноса энергии. Это можно подтвердить также тем, что, например, палладиевый комплекс того же строения, имеющий более высокий триплетный уровень, тушит уже с существенно меньшей константой скорости —  $6 \cdot 10^7$ <sup>25</sup>. В работе<sup>14</sup> для ряда металлогорганических соединений получены значения  $k_q > 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  (см. табл. 5), и можно предполагать, что хотя бы некоторые из этих соединений действуют как акцепторы энергии. Для менее эффективно действующих металлогорганических соединений пока не удалось установить каких-либо корреляций между их геометрией, свойствами и способностью тушить  ${}^1O_2$ <sup>22</sup>. Однако в более поздних работах появились указания на то, что диамагнитные хелаты никеля сильнее тушат  ${}^1O_2$ , а так-

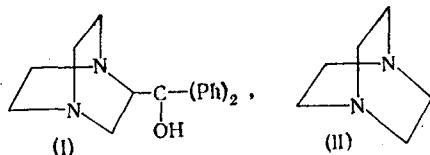
же триплетные состояния кетонов,— чем парамагнитные<sup>54, 55</sup>. Авторы<sup>22</sup> предполагают, что механизмом тушения может быть образование разного рода комплексов между металлоганическими соединениями и  $^1\text{O}_2$ .

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТУШИТЕЛЕЙ

Из материала, приведенного выше, видно, что способностью тушить синглетный кислород обладают вещества с низкими потенциалами ионизации, для которых характерны восстановительные свойства, и вещества с низким триплетным уровнем. Можно ожидать, что восстановители будут реагировать с синглетным кислородом, так как он является окислителем, а возбужденные состояния, образующиеся после переноса энергии на триплетные уровни тушителей, будут реагировать и с  $^1\text{O}_2$ , и с  $^3\text{O}_2$ . Поэтому приводимые в литературе (см. работы<sup>12, 16</sup>) данные о том, что некоторые тушители, например ДАВСО, этилдизопропиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N-аллиламин в бромбензоле, тиофен и метилмеркаптан в газовой фазе совсем не реагируют с  $^1\text{O}_2$  нужно, по-видимому, понимать лишь как указание на то, что константы скорости химического взаимодействия этих соединений с  $^1\text{O}_2$  малы и по абсолютной величине, и много меньше констант скорости тушения.

В процессах фотосенсибилизированного окисления, кроме реакции с  $^1\text{O}_2$ , тушитель может вступать во взаимодействие с триплетным состоянием фотосенсибилизатора. Которая из реакций тушителя (с  $^1\text{O}_2$  или с  $^3\text{S}$  станет преобладающей в данных условиях — зависит от природы фотосенсибилизатора, тушителя и среды, а также от концентраций тушителя и кислорода.

Возможность участия триплетных состояний сенсибилизаторов в реакциях фотоокисления такого важного класса тушителей, как амины, наиболее полно рассмотрена и обоснована в работах<sup>55, 56</sup>. В первой из этих работ исследовали состав продуктов и измеряли квантовые выходы поглощения кислорода и образования продуктов в реакциях окисления первичных, вторичных и третичных аминов, а также N-алкиланилинов, фотосенсибилизированных бензофеноном. Алифатические амины превращались с образованием карбонильных соединений (после разрыва связи C—N) и иминов. N-Алкиланилины образовывали продукты разрыва связи C—N. Участие аминов в прямой реакции с  $^3\text{S}$  доказывается измерениями квантовых выходов  $\Phi_{\text{O}_2}$  поглощения кислорода. Значения  $\Phi_{\text{O}_2}$  для третичных аминов, например триэтиламина (0,1 M в бензоле) и трибензиламина (0,1 M в бензоле), превышают единицу, хотя эти соединения известны как сильные тушители  $^1\text{O}_2$ . Дополнительное подтверждение получено путем исследования состава продуктов. В вакууме и в присутствии кислорода идет характерная для N-алкиланилинов реакция деалкилирования, а также образуется один и тот же продукт (I) превращения ДАВСО (II):



В работе<sup>56</sup>, где исследовали те же реакции, но при использовании красителей в качестве фотосенсибилизаторов, наблюдали образование тех же продуктов, т. е. красители ведут себя подобно бензофенону, для которого характерно дегидрирующее действие. Показано, что наиболее

легко окисляемые третичные амины эффективно вызывают обесцвечивание красителя в отсутствие кислорода и что скорость фотоокисления увеличивается при уменьшении концентрации кислорода. Оба эти факта свидетельствуют в пользу участия аминов в прямой реакции с  $^3\text{S}$ .

В работах <sup>14, 15</sup> рассмотрен и обоснован другой механизм — прямое взаимодействие аминов с  $^1\text{O}_2$ . Авторы обнаружили новую реакцию  $^1\text{O}_2$  — образование стабильных нитроксильных радикалов при сенсибилизированном окислении вторичных и третичных аминов: гомотропина, 1,1'- и 1,2'-диадамантаминов, 2,2,6,6-тетраметил- и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-оксипиридинов, 4,4'-диметокси-, 4,4'-дикумил- и 4,4'-ди-*трет*-октилдифениламина, а также 2,7-ди-*трет*-октилфенотиазина. Окисление наблюдали в жидких (бензол — этанол 8 : 1, концентрация  $10^{-3}$  —  $10^{-2} M$ ) и твердых (полистирол, ПММА и поликарбонат) растворах при их облучении в полосах поглощения фотосенсибилизаторов — бенгальской розы или метиленового голубого. Степень превращения аминов по этой реакции зависит от строения аминов и устойчивости нитроксильных радикалов и может достигать десятков процентов. Участие  $^1\text{O}_2$  в этой реакции подтверждается независимостью измеряемой константы скорости образования нитроксильных радикалов от концентрации кислорода и природы фотосенсибилизатора, а также торможением реакции окисления тушителем  $^1\text{O}_2$ , эффективность которого можно было вычислить заранее по литературным значениям  $k_q$ .

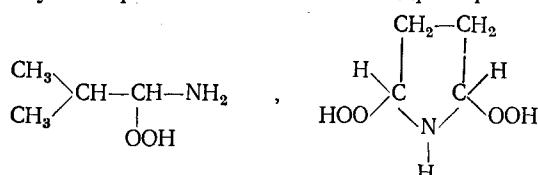
ТАБЛИЦА 9  
Стехиометрия реакции фотосенсибилизированного окисления аминов

Амин	Поглощение $\text{O}_2$ в молях на моль субстрата	Ссылки на литературу
Никотин	1*	57
Метил- <i>n</i> -пропил-, изопропил-, изобутил-, изоамиламин	1	13
Диэтиламин, пиперидин, пирролидин	2	13
Триэтиламин	2,6 3,06	13 28
<i>Трет</i> -бутиламин	Реакция не идет	13

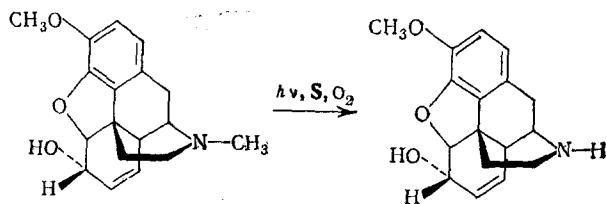
\* Реакция в водном растворе. Окисляется пирролидиновая часть молекулы. В метаноле <sup>13</sup> поглощается не 1, а 3 моля  $\text{O}_2$ .

В большинстве работ по фотосенсибилизированному окислению аминов рассматривают состав продуктов, скорости и стехиометрию реакций, но не механизмы первичных фотопроцессов. По этой причине ниже мы также будем говорить о превращении тушителей в реакциях фотосенсибилизированного окисления без обсуждения конкретных механизмов.

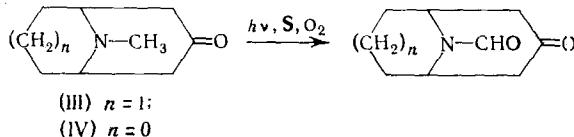
Данные по стехиометрии реакции фотосенсибилизированного окислителя аминов представлены в табл. 9. Такой стехиометрии, по данным <sup>13</sup>, соответствует образование  $\alpha$ -аминогидоперекисей, например:



В соответствии с этим *трет*-бутиламин, не содержащий в  $\alpha$ -положении атомов водорода, фотосенсибилизировано не окисляется. Однако как уже отмечалось выше, фотосенсибилизированные реакции могут приводить к другим продуктам — иминам, карбонильным соединениям, продуктам деалкилирования N-алкиламинов<sup>55, 56</sup>. Такого типа продукты наблюдали наряду с образованием гидроперекисей в реакциях фотосенсибилизированного окисления первичного, вторичного и третичного *n*-бутиламинов<sup>57</sup>. Реакции деметилирования наблюдали при фотосенсибилизированном окислении производных стероидов типа R—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>58</sup> (R — стероидный остаток) и кодеина<sup>59</sup>:

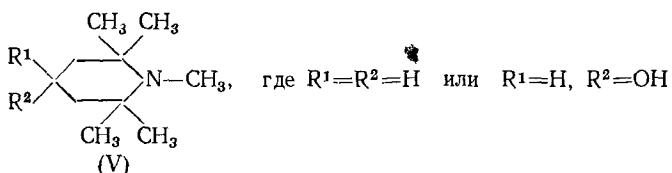


При превращении алкалоидов<sup>60</sup> — псевдопеллетирина (III) и тропиона (IV), а также производных стероидов R — (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>58</sup> наблюдали окисление N-метильных групп до N-формильных, например:



В литературе пока нет данных о способности этих соединений тушить  $^1\text{O}_2$  но, по-видимому, они должны быть сильными тушителями, как и другие третичные амины.

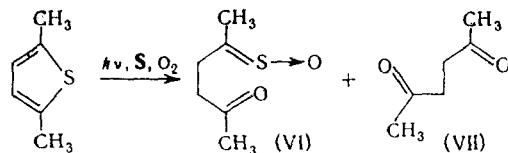
#### Поглощение кислорода производными пиперидина



наблюдали в работе<sup>41</sup>. Окисление этих соединений происходит, вероятно, достаточно быстро, так как скорость поглощения кислорода при фотоокислении 2-метил-2-пентена ( $8 \cdot 10^{-3} M$ ) или 9,10-диметоксантрацена ( $8 \cdot 10^{-3}$ ) после добавления (V) в концентрации  $5 \cdot 10^{-2} M$  даже несколько возрастает, хотя соединения (V) известны как тушители  $^1\text{O}_2$  (табл. 4).

Погложение кислорода и образование продуктов окисления наблюдали также с тушителями другого класса — серусодержащими соединениями. Так, например, в газовой фазе при анализе продуктов окисления синглетным кислородом диметил- и диэтилсульфида, а также диметилсульфида было установлено образование сульфоксидов<sup>12</sup>. Погложение кислорода наблюдали при фотосенсибилизированном окислении ди-сульфидов, родственных цистину, проводимом в метаноле<sup>61</sup>. При окислении 2,5-диметилтиофена ( $0,01 M$ ), фотосенсибилизированном метиленовым голубым, обнаружили два главных продукта — *cis*-сульфин (VI)

и транс-дикетон (VII):



Соотношение между концентрациями (VI) и (VII) существенно зависит от природы растворителя. В хлороформе выход (VI) составляет 56%, выход (VII) — 28%; в метаноле — соответственно 70% и 2%<sup>62</sup>. Среда может оказать существенное влияние не только на состав продуктов, но и на скорость окисления. В этом отношении влияние среды

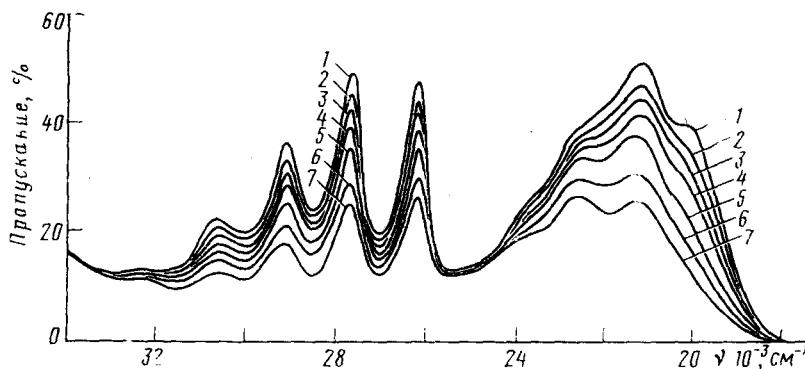


Рис. 3. Изменение спектра поглощения в ходе совместного окисления антрацена (концентрация  $2,8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) и β-каротина (концентрация  $0,67 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) в полистироле. Время облучения: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 30, 4 — 45, 5 — 75, 6 — 135, 7 — 180 мин

ярко проявляется в реакции фотоокисления  $\beta$ -каротина, устойчивого по отношению к  ${}^1O_2$  в растворе, но легко взаимодействующего с  ${}^1O_2$  в полимерной матрице (полистирол) с образованием продукта окисления, спектр которого приведен на рис. 3<sup>63</sup>.

Количественные данные по соотношению между скоростями «физического» и «химического» тушения, приведенные в табл. 10, показы-

ТАБЛИЦА

Тушитель	Растворитель	На 1 акт реакции приходится актов тушения $^1\text{O}_2$	Ссылки на литературу
$\beta$ -Каротин	Бензол — метанол (4 : 1)	>1000	11
$\beta$ -Каротин	Бензол — метанол (4 : 1)	<250	64
Диэтилсульфид	Бензол — метанол (4 : 1)	20	11
N,N,N',N'-Тетраметилпарафенилендиамин	Метанол	>100	39
Диэтилсульфид	Газовая фаза	>40	12
Диметилсульфид	Газовая фаза	>16	12
Диметилдисульфид	Газовая фаза	>1	12
Триизтиламин	Пиридин	9	28
Триэтиламин	Газовая фаза	>100	28
Никотин	Метанол	6	32
Моно-, ди- и триметил- и этиламины	Газовая фаза	>100	51

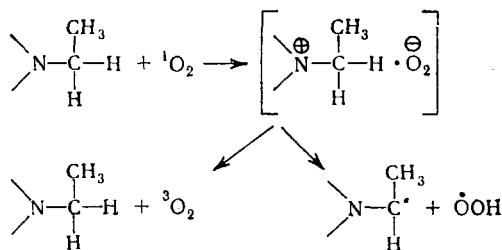
**ТАБЛИЦА 11**  
**Значения констант скорости химического взаимодействия тушителей с синглетным кислородом**

Тушитель	Растворитель	$k_f, л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$	Ссылки на литературу
Диметилсульфид	Газовая фаза	$1 \cdot 10^4$	12
Диэтилсульфид	Газовая фаза	$1 \cdot 10^4$	12
Диметилдисульфид	Газовая фаза	$1 \cdot 10^4$	12
Диэтилсульфид	Бензол — метанол (4 : 1)	$3 \cdot 10^5$	11
Никотин	Метанол	$2 \cdot 10^5$	32
Триэтиламин	Пиридин	$1 \cdot 10^6$	28
2,2,6,6-Тетраметил-4-оксипиперидин	Бензол — этанол (8 : 1)	$2,9 \cdot 10^3*$	15
1,2,2,6,6-Пентаметил-4-оксипиперидин	Бензол — этанол (8 : 1)	$2,3 \cdot 10^3*$	15
4,4-ди- <i>трет</i> -октилдифениламин	Бензол — этанол (8 : 1)	$2,6 \cdot 10^4*$	15

\* Константа скорости образования нитроксильного радикала.

вают, что число актов тушения, приходящихся на один акт реакции, зависит как от свойств тушителя, так и от среды, в которой осуществляется взаимодействие.

Механизм влияния растворителя по существу еще не исследовался. Гипотеза, высказанная в работе <sup>28</sup>, объясняет десятикратное увеличение константы скорости химического взаимодействия  ${}^1O_2$  с триэтиламином при переходе от газовой фазы к пиридиновому раствору увеличением времени жизни катион-радикала триэтиламина в полярном растворителе:



Данные по константам скорости химического взаимодействия  ${}^1O_2$  с тушителями пока очень немногочисленны. Они приведены в табл. 11.

## V. О НАПРАВЛЕНИЯХ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 1. О тушителях, действующих по механизму переноса заряда

Наиболее эффективные из исследованных тушителей, действующих по механизму переноса заряда, имеют константы скорости реакции около  $5 \cdot 10^8 л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$ . Несомненно, что путем введения более сильных электронодонорных заместителей в рамках этого механизма можно получить соединения с предельно высокой эффективностью, тушащие  ${}^1O_2$  при каждой встрече. Однако пока трудно ответить на вопрос, будут ли такие тушители пригодны для практического использования. Слишком сильные восстановители могут оказаться неустойчивыми по отношению к окислению кислородом, находящимся в основном состоянии.

Далее, взаимодействие  $^1\text{O}_2$  со слишком сильным восстановителем может привести к образованию свободных радикалов и, соответственно, к радикально-цепному превращению субстрата. Такого рода эффекты наблюдали, например, в работе<sup>65</sup>, где в реакции окисления, фотосенсибилизированной тионином, наблюдали переход к радикальному механизму при замене субстратов — 9,10-диметилантрацена и тетраметилэтилена, являющихся слабыми восстановителями, на значительно более сильный восстановитель — тиомочевину. Наконец, для того, чтобы предсказать пригодность предельно эффективных тушителей для практического использования, нужно знать, каким будет для них значение отношения  $k_r/k_q$ , т. е. не станут ли они слишком быстро вступать в реакцию с  $^1\text{O}_2$ . Для ответа на этот вопрос нужно исследовать зависимость  $k_r/k_q$  от потенциалов ионизации или от  $\sigma$ -констант заместителей, входящих в состав тушителей.

## 2. О тушителях, действующих по механизму передачи энергии

Как видно из изложенного, сейчас известны несколько весьма эффективных тушителей, действующих по механизму переноса энергии, которые дезактивируют  $^1\text{O}_2$  при каждой встрече. Передача энергии от  $^1\text{O}_2$  на электронный уровень тушителя, по-видимому, осуществляется только при условии непосредственного контакта электронных оболочек  $^1\text{O}_2$  и акцептора энергии. Перенос на большие расстояния, например, по индуктивно-резонансному механизму, вряд ли возможен, так как вероятность излучательного перехода  $^1\text{O}_2$  в основное состояние очень мала. Поэтому нужно считать, что уже достигнут практический предел эффективности. Из двух типов тушителей — соединений с системой сопряженных связей и комплексных соединений — более предпочтительными представляются последние, так как класс комплексных соединений значительно шире, и в его пределах гораздо больше возможностей получить достаточно устойчивые тушители с нужными свойствами.  $\beta$ -Каротин и близкие по строению соединения обладают большой реакционной способностью по отношению к свободным радикалам и легко окисляются молекулярным кислородом ( $^3\text{O}_2$ ). Поэтому их использование в качестве тушителей, видимо, малоперспективно, хотя в растительных организмах одна из функций каротиноидов состоит в тушении  $^1\text{O}_2$ <sup>64</sup>.

Не исключено, что подобно  $\beta$ -каротину может действовать сажа, содержащая в своем составе структуры с достаточно длинными цепочками сопряженных связей.

## 3. Исследование тушения в полимерных матрицах и роли синглетного кислорода в процессах фотоокислительного превращения полимеров

Из данных единственной пока работы<sup>36</sup> следует, что в твердой матрице (полистирол) эффективность тушителей в значительной мере нивелируется. Из общих соображений можно предположить, что этот эффект, по-видимому, связан с ограничениями диффузионной подвижности кислорода и молекулярных движений в матрице, затрудняющих образование активированного комплекса. Это подтверждается данными работы<sup>36</sup>, где показано, что резкие изменения значений кинетических констант происходят в области температуры стеклования ( $T_g$ ).

Теперь для выяснения механизма явления нужны более систематические исследования на разных полимерах выше и ниже  $T_g$  параллельно с измерениями коэффициентов диффузии кислорода и характеристик молекулярной подвижности.

Насколько можно судить по имеющимся данным<sup>36</sup>, в полимерах при  $T < T_g$  тушители различаются по эффективности сравнительно мало, поэтому при подборе тушителей нужно скорее ориентироваться не на их эффективность в жидкой фазе, а на устойчивость при переработке и в условиях эксплуатации полимеров, на растворимость и совместимость с полимером, низкую летучесть и пр.

При измерениях эффективности тушителей как в растворе, так и в твердой фазе представляется целесообразным использовать в качестве индикаторной реакцию образования нитроксильных радикалов при окислении синглетным кислородом вторичных или третичных аминов<sup>15</sup>. Метод ЭПР обладает высокой чувствительностью. Поэтому можно измерять влияние тушителей на скорость накопления радикалов в условиях практически постоянной концентрации индикаторного вещества. Кроме того, измерение скорости методом ЭПР избавляет от необходимости определения скорости по спектрам поглощения, что иногда оказывается затруднительным.

В последние годы в литературе стали обсуждать возможность участия  $^1O_2$  в фотоокислительном превращении полимеров<sup>43, 44, 66–74</sup>. При этом в зависимости от типа полимера рассматривают два механизма. Первый механизм, который реализуется на полимерах, содержащих двойные связи — это прямое взаимодействие  $^1O_2$  с макромолекулой. Второй механизм, распространяемый на полимеры, не содержащие двойных связей, предполагает взаимодействие  $^1O_2$  с непредельными соединениями, образующимися в результате фотопревращения. В обоих механизмах эффект воздействия  $^1O_2$  сводится к ускорению накопления гидроперекисей, на которых происходит фоторазветвление. В качестве источника  $^1O_2$  рассматривают процессы тушения кислородом триплетных состояний карбонильных или ароматических соединений, которые могут присутствовать в виде примесей или входить в состав макромолекул.

Ни первый, ни второй механизмы пока не доказаны. На некоторых полимерах (например, полимерах, содержащих двойные связи) весьма убедительными опытами установлена возможность их окисления синглетным кислородом, генерируемым химически, или фотохимически, или электроразрядом. Однако принципиальная возможность участия  $^1O_2$  в процессе окисления еще не означает, что реакции  $^1O_2$  действительно вносят сколько-нибудь значительный вклад в процесс окислительного фотопревращения полимеров с двойными связями в отсутствие искусственно создаваемых источников  $^1O_2$ .

Трудность доказательства второго механизма состоит в том, что  $^1O_2$  не окисляет непосредственно полимеры, которые не содержат акцептирующие группы (непредельные, конденсированные ароматические и др.). Поэтому действие  $^1O_2$  приходится изучать не само по себе, а на фоне идущего процесса фотопревращения полимера, который и создает группы, способные акцептировать  $^1O_2$ .

По нашему мнению, задачу об участии  $^1O_2$  в фотоокислительных превращениях полимеров целесообразно решать в два этапа. Первый этап — исследование принципиальной возможности ускорения фотоокисления данного полимера с помощью искусственного источника  $^1O_2$ . Если в качестве источника  $^1O_2$  использовать краситель-фотосенсибилизатор, то для выявления возможности участия  $^1O_2$  можно предложить опыты с двумя источниками света — коротковолновым, свет которого

поглощает полимер или фотосенсибилизирующую примесь, и длинноволновым, свет которого поглощает только краситель. После соответствующих контрольных опытов с обоими источниками, ускорение фотоизменения полимера при периодическом или постоянном включении дополнительного, длинноволнового источника, можно, по-видимому, считать за доказательство участия синглетного кислорода.

На втором этапе исследования нужно выполнить измерения мощности внутреннего источника синглетного кислорода. При этом вывод о роли реакции окисления синглетным кислородом, вероятно, можно будет сделать путем сопоставления мощности внутреннего источника с мощностью внешнего, достаточной для заметного ускорения фотопроцесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Foote, S. Wexler, J. Am. Chem. Soc., 86, 3879 (1964).
2. E. J. Corey, W. C. Taylor, Там же, 86, 3881 (1964).
3. G. S. Foote, Accounts Chem. Res., 1, 104 (1968).
4. K. Gollnick, Adv. Photochem., 6, 1 (1968).
5. R. P. Wayne, Там же, 7, 311 (1969).
6. Int. Conference on singlet molecular oxygen and its role in environmental sciences, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, (1970).
7. D. R. Kearns, Chem. Rev., 71, 395 (1971).
8. M. L. Kaplan, Chem. Technol., 1971, 621.
9. B. Stevens, Accounts. Chem. Res., 6, 90 (1973).
10. T. Matsuura, N. Yoshimura, A. Nishinaga, I. Saito, Tetrahedron Lett., 1969, 1669.
11. C. S. Foote, R. W. Denny, L. Weaver, Y. Chang, J. Peters, Ann. N. Y. Acad. Sci., 171, 139 (1970).
12. R. A. Ackerman, I. Rosenthal, J. N. Pitts, J. Chem. Phys., 54, 4960 (1971).
13. G. O. Schenck, Angew. Chem., 69 579 (1957).
14. В. Б. Иванов, В. Я. Шляпинтох, А. Б. Шапиро, О. М. Хвостач, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1916.
15. V. B. Ivanov, V. Ya. Shlyapintokh, O. M. Khvostach, A. B. Shapiro, E. G. Rosanzev, J. of Photochem., в печати.
16. C. Oannes, T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 90, 6528 (1968).
17. P. B. Merkel, D. R. Kearns, Chem. Phys. Lett., 12, 120 (1971).
18. I. B. C. Matheson, J. Lee, Там же, 14, 350 (1972).
19. D. R. Adams, F. Wilkinson, J. Chem. Soc. Faraday II, 68, 586 (1972).
20. I. B. C. Matheson, J. Lee, J. Am. Chem. Soc., 94, 3310 (1972).
21. P. B. Merkel, D. R. Kearns, Там же, 94, 7244 (1972).
22. D. J. Carlsson, G. D. Mendenhall, T. Suprunchuk, D. M. Wiles, Там же, 94, 8960 (1972).
23. R. H. Young, D. Brewer, R. A. Keller, Там же, 95, 375 (1973).
24. J. Flood, K. E. Russell, J. K. S. Wan, Macromolecules, 6, 669 (1973).
25. A. Farmilo, F. Wilkinson, Photochem. Photobiol., 18, 447 (1973).
26. R. Higgins, C. S. Foote, H. Cheng, Adv. in chem. Ser. № 77, Washington, 1968, pp. 102.
27. K. R. Kopecky, H. J. Reich, Canad. J. Chem., 43, 2265 (1965).
28. W. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 94, 186 (1972).
29. C. S. Foote, R. W. Denny, Там же, 93, 5162 (1971).
30. C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, Там же, 90, 975 (1967).
31. R. H. Young, K. Wehrly, R. L. Martin, Там же, 93, 5774 (1971).
32. G. O. Schenck, K. Gollnick, J. Chim. Phys., 55, 892 (1958).
33. E. J. Bowen, D. W. Tanner, Trans. Faraday Soc., 51, 475 (1955).
34. R. Livingston, V. S. Rao, J. Phys. Chem., 63, 794 (1959).
35. T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2898 (1966).
36. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, ДАН, 221, 5, 1100 (1975).
37. B. Stevens, S. R. Perez, R. D. Small, Photochem. Photobiol., 19, 315 (1974).
38. Y. Usui, K. Kamogama, Там же, 19, 245 (1974).
39. R. H. Young, R. L. Martin, D. Feriosi, D. Brewer, R. Kayser, Там же, 17, 233 (1973).
40. R. H. Young, R. L. Martin, J. Am. Chem. Soc., 94, 5183 (1972).
41. D. Bellus, H. Lind, J. F. Wyatt, Chem. Comm., 1972, 1199.
42. B. Felder, R. Schumacher, Angew. Macromol. Chemie, 31, 35 (1973).
43. J. P. Dalle, R. Magous, M. Mousseron-Canet, Photochem. Photobiol., 15, 411 (1972).
44. D. J. Carlsson, T. Suprunchuk, D. M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 61 (1973).

45. N. Hasty, P. B. Merkel, P. Radlick, D. R. Kearns, *Tetrahedron Letters*, 1972, 49.  
 46. J. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley and Sons, N. Y.—London, 1972.  
 47. Б. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттучи, ДАН, 214, 828 (1974).  
 48. Б. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1914.  
 49. Б. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Там же, в печати.  
 50. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомол. соед., 13A, 22 (1971).  
 51. E. A. Ogryzlo, C. W. Tang, J. Am. Chem. Soc., 92, 5034 (1970).  
 52. M. Chessin, R. Livingston, T. G. Truscott, Trans. Faraday Soc., 62, 1519 (1966).  
 53. A. Adamczyk, F. Wilkinson, J. Appl. Polym. Sci., 18, 1225 (1974).  
 54. D. J. Harper, J. F. McKellar, Там же, 18, 1233 (1974).  
 55. R. F. Bartholomew, R. S. Davidson, J. Chem. Soc., C, 1971, 2342.  
 56. R. F. Bartholomew, R. S. Davidson, J. Chem. Soc., C, 1971, 2347.  
 57. L. Weil, J. Maher, Arch. Biochem. Biophys., 29, 241 (1950).  
 58. F. C. Schaefer, W. D. Zimmermann, J. Org. Chem., 35, 2165 (1970).  
 58<sup>a</sup>. F. Khuong-Huu, D. Herlem, *Tetrahedron Letters*, 1970, 3649.  
 59. J. H. E. Linder, H. J. Kuhn, K. Gollnik, Там же, 1972, 1705.  
 60. M. H. Fisch, J. C. Graman, J. A. Olesen, *Chem. Comm.*, 1970, 13.  
 61. L. W. Murray, S. L. Jindal, *Photochem. Photobiol.*, 16, 149, (1972).  
 62. C. N. Skold, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters*, 1970, 791.  
 63. Б. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттучи, ДАН, в печати.  
 64. C. Foote, R. W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 90, 6233 (1968).  
 65. H. E. A. Kramer, A. Maute, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 75, 1135 (1971).  
 66. A. M. Trozzolo, F. H. Winslow, *Macromolecules*, 1, 98 (1968).  
 67. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polym. Sci., A1, 8, 3163 (1970).  
 68. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polym. Sci., B, Polym. Lett., 9, 565 (1971).  
 69. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, *Rubber chem and technol.*, 45, 423 (1972).  
 70. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 759 (1973).  
 71. G. A. George, J. Appl. Polym. Sci., 18, 419 (1974).  
 72. J. F. Rabek, B. Ranby, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 273 (1974).  
 73. J. R. Rabek, B. Ranby, Там же, 12, 295 (1974).  
 74. J. P. Guillory, R. S. Becker, Там же, 12, 993 (1974).  
 75. P. Hrdlovic, J. Daneček, M. Karvaš, J. Durmis, *Chem. zvesti*, 28, № 6, 792 (1974).  
 76. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *Rubber Chem. and Technol.*, 47, № 4, 991 (1974).  
 77. A. Zweig, W. A. Henderson, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, № 3, 717 (1975).

Ин-т химической физики АН СССР,  
Москва