

УДК 547.592.3:541.14:541.128

© 1991 г.

**НОРБОРНАДИЕН—КВАДРИЦИКЛАН — ЭФФЕКТИВНАЯ
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СИСТЕМА АККУМУЛИРОВАНИЯ
СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ***Брень В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И.,
Черноиванов В. А.*

Систематизированы и обсуждены результаты исследований внутри-молекулярных взаимопревращений в системах норборнадиен↔квадрициклан и их производных. Подробно рассмотрены и классифицированы механизмы прямой фотореакции и обратного термического процесса в зависимости от природы заместителей в карбоциклах, типа сенсibilизатора и катализатора, свойств среды. Проведен анализ влияния этих факторов на спектральные, кинетические и термодинамические свойства изучаемой системы как аккумулятора и преобразователя световой энергии. Определены пути улучшения ее характеристик — светопоглощения, квантового выхода фотореакции, устойчивости фотопродукта.

Библиография — 188 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	913
II. Оптимизация спектральных характеристик системы норборнадиен—квадрициклан	916
III. Пути увеличения квантового выхода фотоизомеризации норборнадиена в квадрициклан	924
IV. Катализ термической реакции квадрициклан→норборнадиен	928
V. Тепловой эффект термической реакции	943
VI. Заключение	944

I. ВВЕДЕНИЕ

По подсчетам специалистов при самом экономном расходе топлива все его виды, используемые сейчас человечеством (уголь, нефть, природный газ, уран), будут истрачены за 130 лет [1, 2]. Это время отпущено на то, чтобы переключиться на потребление альтернативных, экологически чистых источников энергии — солнечной, ветровой, океанической.

Диапазон использования солнечного излучения очень широк. Энергией солнца питаются высокотемпературные установки, концентрирующие поток лучей с помощью зеркал, где в качестве аккумуляторов энергии ис-

пользуются или физические теплоносители, или неорганические вещества, способные к циклическим реакциям термического разложения — синтеза (оксиды, гидраты, сульфаты, карбонаты). Устройства другого типа преобразуют энергию излучения в электрическую, тепловую или энергию химических реакций посредством фотофизических или фотохимических процессов [1, 3, 4].

В настоящее время широко исследуются следующие пути фотохимического преобразования солнечной энергии (СЭ):

— фотокаталитическое разложение воды с использованием в качестве катализаторов металлокомплексных соединений [2, 5],

— создание «солнечных фотоэлектролизеров», основанных на фотоэлектронных переносах, фотогальваническом эффекте, стабилизации продуктов фотоэлектронных переносов в электрическом двойном слое на границе фаз и пр. [2, 5—7],

— фотосинтез [2, 7, 8] — наиболее эффективный биохимический способ аккумуляции энергии солнца.

Сравнительный анализ возможностей и перспектив указанных направлений использования СЭ дан в ряде монографий и обзоров [2, 4, 9—11]. Менее исследованным направлением абиотического преобразования СЭ является аккумуляция ее в виде энергии напряжения метастабильных фотоизомеров органических соединений с последующей отдачей ее в форме тепловой энергии.

В ряде обзорных работ [12—16], посвященных рассмотрению этого направления преобразования СЭ, проведен анализ требований, предъявляемых к фотохромному веществу А, фотоформе В и параметрам процесса, при помощи которого происходит запасаение и преобразование СЭ.



1. Исходное вещество А должно поглощать в УФ- и видимой части спектра (в интервале 400—600 нм), так как более 50% световой энергии Солнца, достигающей Земли, распределено в области 300—700 нм (380—170 кДж на Эйнштейн). Фотоизомер В, наоборот, должен быть бесцветным, чтобы избежать фотоинициирования обратной реакции. Оба компонента реакции (1) должны быть нелюминесцирующими соединениями.

2. Энергетический уровень основного состояния вещества В, образующегося в фотореакции (1), должен быть расположен достаточно высоко над уровнем основного состояния А, чтобы теплоотдача ΔH в обратной реакции была значительной (>300 Дж/г), превышающей теплоту, запасаемую при солнечном обогреве ($\Delta T = 50^\circ \text{C}$) воды ($\Delta H = 209$ Дж/г), песка ($\Delta H = 42$ Дж/г), солевых гидратов ($\Delta H = 250$ Дж/г).

3. Для длительного сохранения запасенной фотоизомером В энергии активационный барьер термического перехода $B \rightarrow A$ (ΔH^\ddagger) должен быть достаточно большим — порядка 85—105 кДж/моль.

4. Фотохимическая реакция $A \rightarrow B$ должна характеризоваться высоким квантовым выходом, переход $B \rightarrow A$, освобождающий запасенную энергию, должен быть подвержен каталитическому ускорению или тепловому инициированию. Для обоих процессов необходимы высокие химические выходы и отсутствие побочных продуктов.

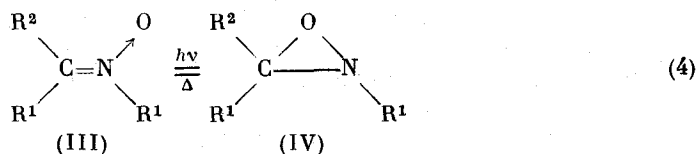
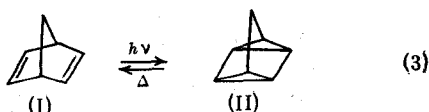
5. Вещества А и В должны быть достаточно дешевыми, доступными, нетоксичными, невзрывоопасными, негорючими и химически устойчивыми по отношению к атмосферной влаге и воздуху.

Часть этих требований может быть выражена количественно в виде уравнения (2), отражающего эффективность системы, способной аккумулялировать и преобразовывать СЭ [17—19].

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\Delta H \Phi}{E_{h\nu}} \frac{\int_0^{\lambda_{\text{гр}}} I_{\lambda} (\lambda/\lambda_{\text{гр}}) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda} \eta_{\text{абс}} 100, \quad (2)$$

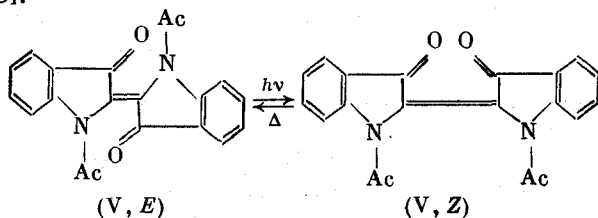
где $\eta_{\text{э}}$ — энергетическая эффективность фотохрома; ΔH — разность энтальпий исходного вещества А и фотоформы В; Φ — квантовый выход фото-реакции (1); $E_{h\nu}$ — энергия фотонов (на один Эйнштейн) поглощаемого света (для $\lambda_{\text{макс}}$ вещества А); $\lambda_{\text{гр}}$ — длинноволновая граница поглощения вещества А; I_{λ} — распределение мощности солнечного излучения по длинам волн; $\eta_{\text{абс}}$ — коэффициент абсорбции (отношение числа фотонов, поглощаемых веществом А, к общему числу фотонов в спектре Солнца с $\lambda \leq \lambda_{\text{гр}}$). Более полная оценка эффективности фотохромов — аккумуляторов СЭ — требует также учитывать энергоемкость материала W , т. е. количество запасаемой энергии на 1 г исходного вещества, число рабочих циклов (реакция (1)) без ощутимого разложения вещества. К настоящему времени исследован достаточно широкий ряд органических фотохромных соединений. К наиболее важным реакциям $A \rightleftharpoons B$ относятся следующие:

1) валентная изомеризация, например, систем норборнадиен—квадрициклан (3) [20] или нитрон—оксазирин (4) [21]:

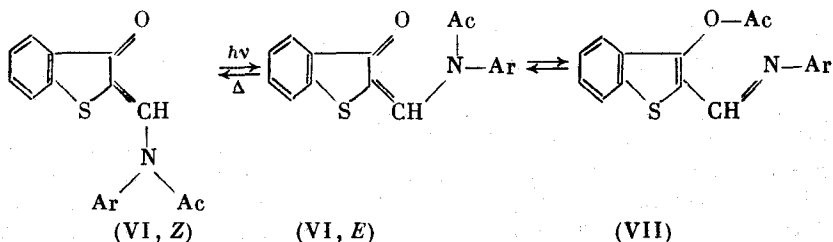


$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}.$

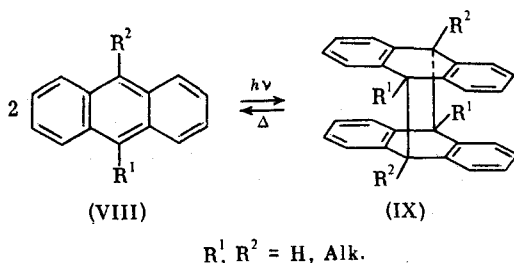
2) геометрическая (Z) \rightleftharpoons (E)-изомеризация, например, производных индиго [22, 23]:



3) геометрическая изомеризация с последующей внутримолекулярной перегруппировкой, как в случае N-ацилированных аминovinилкетонов типа (VI) [24]:

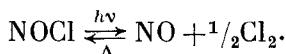


4) термически обратимые реакции фотодимеризации, например, производных антрацена [19]:



Сводка данных по этим и другим системам — аккумуляторам световой энергии — имеется в монографии [25]. Таблица 1 отражает параметры некоторых наиболее эффективных фотохромных систем, по которым можно оценить их соответствие требованиям, предъявляемым к фотохимическим аккумуляторам СЭ.

Циклические реакции фотораспада — термической рекомбинации свойственны и некоторым неорганическим системам, также способным к аккумулярованию световой энергии. Примером может служить превращение нитрозилхлорида:



И хотя нитрозилхлорид обладает оптимальными спектральными данными ($\lambda_{гр} = 600$ нм), а квантовый выход фотореакции Φ близок к единице, необходимо разделять фотопродукты NO и Cl_2 для предотвращения слишком быстрой обратной реакции, идущей параллельно с прямым процессом.

Основное же преимущество органических фотохромов перед неорганическими заключается в возможности широкого варьирования строения молекул с целью улучшения их характеристик как аккумуляторов и преобразователей СЭ, а именно: увеличение длинноволновой границы спектра поглощения $\lambda_{гр}$, увеличение квантового выхода Φ фотореакции $A \rightarrow B$, увеличение теплового эффекта ΔH темновой реакции, подбор эффективно-го катализатора реакции $B \rightarrow A$, обеспечивающей тепловыделение.

Интенсивные исследования последних лет показали, что наиболее перспективным направлением оптимизации всех требуемых параметров является модификация систем, для которых характерна фотоиницируемая валентная изомеризация по типу $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения, в первую очередь, относительно легкодоступных производных норборнадиена (I). Так, главным преимуществом системы норборнадиен — квадрициклан является очень высокий тепловой эффект термически запрещенной $(2\sigma + 2\sigma)$ -реакции циклораспада квадрициклана (II) — 110 кДж/моль [26] (см. табл. 1). Задача настоящего обзора состоит в том, чтобы проанализировать основные подходы к улучшению характеристик этой системы, приведению их к возможно более полному соответствию рассмотренным выше требованиям.

II. ОПТИМИЗАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ НОРБОРНАДИЕН—КВАДРИЦИКЛАН

Валентную изомеризацию норборнадиена в квадрициклан (3) впервые изучил Хэммонд с сотр. [20, 27]. Запасание энергии в этой фотореакции происходит за счет образования метастабильной квадрициклановой структуры (II), содержащей высоконапряженные циклобутановое и два циклопропановых кольца. Можно отметить следующие преимущества этой фо-

Таблица 1

Параметры некоторых фотохромных систем, способных аккумулировать солнечную энергию

Система	$\lambda_{\text{гр}}$, нм	Φ	ΔH , кДж/моль	Q , %	η_A	$\eta_{\text{э}}$, %	W , мВт/г	Характеристики формы В	
								термоустойчи- вость *	фотоустойчи- вость ($\Phi_{\text{обр}}$)
(I) \rightleftharpoons (II) (сенсбилизатор CuCl)	388	0,4	110(1200)	14	0,015	0,21	1,75	14 ч (140° С)	~0
(V, E) \rightleftharpoons (V, Z)	610	0,2	34(109)	3,5	0,27	0,95	300	200 с (25° С)	0,1
(VI) \rightleftharpoons (VII) (Ar = Ph)	460	0,6	23(79)	6,2	0,09	0,56	230	20–30 сут (25° С)	0
Фотосинтез	700	0,1	467	26	0,36	8 **			

* Термоустойчивость — период полураспада для реакции $B \xrightarrow{\Delta} A$ при указанной температуре.

** Теоретическое значение к. п. д.; в реальных системах $\eta_{\text{э}}$ составляет примерно 0,1–0,3%.

тохромной системы: 1) прямая реакция может быть сенсibilизирована, а для обратной реакции имеются эффективные катализаторы, 2) обратная реакция обладает высоким активационным барьером (период полураспада (II) равен 14 ч при 140° С [27]), 3) исходные продукты для синтеза норборнадиена (I) и его производных относятся к числу продуктов крупнотоннажного синтеза, 4) обе формы (I) и (II) — жидкости, что создает ряд технологических удобств.

Однако у системы (3) имеются и существенные недостатки. Так, фотохром (I) обладает слишком коротковолновым поглощением (до 300 нм) [28], в отсутствие сенсibilизатора квантовый выход фотореакции весьма мал, а химическое модифицирование структуры норборнадиена часто приводит к побочным необратимым фотореакциям.

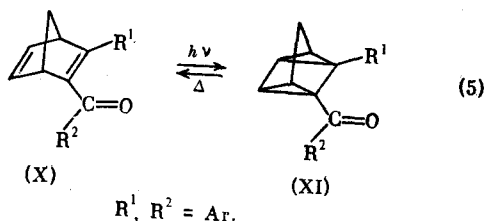
Таким образом, для улучшения характеристик фотопревращения норборнадиен—квадрициклан необходимо, в первую очередь, сместить длинноволновую границу поглощения норборнадиена в длинноволновую область спектра (улучшить $\lambda_{гр}$ в уравнении (2)) при одновременном увеличении квантового выхода Φ фотоизомеризации (I) \rightarrow (II).

Для решения этой задачи в молекулу норборнадиена вводят заместители с различными хромоформными группами. Известны три возможности «окрашивания» норборнадиена:

1) введение электроноакцепторных заместителей или электронодонорного и электроноакцепторного заместителей к одной из двойных связей норборнадиена, 2) введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей к разным двойным связям норборнадиена, приводящее к появлению полосы переноса заряда, 3) образование комплексов норборнадиена с переносом заряда с соединениями переходных металлов.

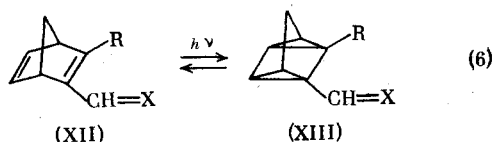
1. Норборнадиены, содержащие заместители при одной из двойных связей C=C

Для большинства известных норборнадиенов с простыми электроноакцепторными группами (COOH, COOMe, CN и т. д.) в положениях 2 и 3 $\lambda_{гр}$ не превышает 365 нм [29—35]. В более длинноволновой области поглощают 2-ароил-3-арилнорборнадиены (X) [36], в которых имеет место перенос заряда с арильной группы на ароильную, что повышает эффективность фотореакции образования квадрицикланов (XI).



Соединения (X) имеют $\lambda_{\text{макс}} = 320 \div 370$ нм (табл. 2), что соответствует $\lambda_{гр} = 400$ нм, а в случае норборнадиена (X, e) $\lambda_{гр} = 450$ нм. Облучение светом с длиной волны 350 нм норборнадиенов (X) приводит к соответствующим квадрицикланам с высокими квантовыми выходами ($\Phi = 0,3 \div 0,6$). Электронодонорные группы в ароильном фрагменте, способствуют как увеличению $\lambda_{\text{макс}}$, так и квантового выхода Φ , в то время как нитрогруппа хотя и увеличивает $\lambda_{\text{макс}}$, но резко снижает эффективность фотоизомеризации.

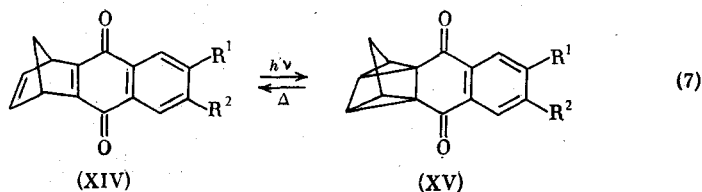
3-Фенилнорборнадиен-2-карбальдегид и его имины (XII) по спектральным характеристикам сходны с соединениями (X) [37].



$R = Ar; X = O, NAr.$

Максимумы поглощения (XII) расположены в области 310—370 нм, край длинноволновой полосы достигает 420 нм (табл. 2). Однако в отличие от норборнадиенов (X) характер фотореакции иминов (XII) определяется типом растворителя: в неполярных апротонных растворителях наблюдается лишь изомеризация по связи $C=N$, в протонодонорных происходит образование квадрицикланов (XIII).

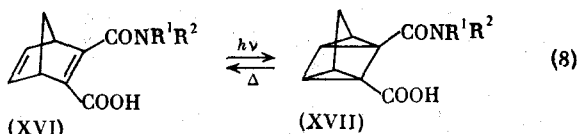
Норборнадиены, содержащие бензо- или нафтохиноновый фрагменты (например, (XIV)), поглощают в области 340—410 нм (табл. 2), для них $\lambda_{гр} = \sim 460$ нм [38, 39]. Метильные или метоксильные заместители в хиноновой части молекулы смещают $\lambda_{гр}$ в сторону больших длин волн при постоянном квантовом выходе.



$R^1, R^2 = H, Me, OMe.$

Облучение (XIV) светом с $\lambda > 410$ нм приводит к фотопродуктам (XV), образующимся с почти количественным выходом ($\Phi \sim 0,2$). Отметим, что в более ранних работах [40, 41] образование квадрицикланов не было зафиксировано.

Существенно смещают $\lambda_{гр}$ в сторону больших длин волн карбонильные заместители [41—45]. Наличие в молекуле норборнадиена в положениях 2 и 3 карбамоильной и карбоксильной групп позволяет осуществлять фо-



$R^1, R^2 = H, Alk, Ar.$

тоизомеризацию (XVI) \rightarrow (XVII) не только в органических растворителях, но и в слабощелочных водных растворах. В электронных спектрах соединений (XVI) наблюдаются полосы поглощения при 280—340 нм (см. табл. 2), $\lambda_{гр} \approx 370 \sim 400$ нм, а для норборнадиена (XVI, u) $\lambda_{гр} = 430$ нм. N-Алкиламида поглощают в более длинноволновой области, чем N,N-диалкиламида, однако уступают, в свою очередь, N-ариламидам.

При облучении соединений (XVI) в водных растворах Na_2CO_3 с квантовыми выходами 0,1—0,6 образуются квадрицикланы (XVII). Исследование систем (XVI) позволяет выявить важную закономерность фотохимического поведения норборнадиенов такого типа: смещение $\lambda_{гр}$ в длинноволновую часть спектра приводит к уменьшению квантового выхода фототонизации Φ [45].

Дальнейшая модификация карбамоилзамещенных норборнадиенов привела к получению первого соединения, растворимого в воде [46]. Для би-

Таблица 2

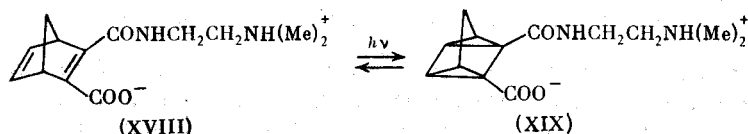
Спектральные характеристики замещенных норборнадиенов и квантовые выходы фотореакций (5)–(11)

Соединение (X)	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в MeCN	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)	$\lambda_{\text{обл}}$, нм	Φ
a	Ph	Ph	325	3,62	~400	350	0,30
б	C ₆ H ₄ Me- <i>n</i>	Ph	332	3,69		350	0,44
в	C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	Ph	348	3,72		350	0,60
г	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	Ph	323	3,69		350	0,36
д	C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	Ph	341	4,00	450	350	0,09
е	C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>n</i>	370	3,65		366	0,07
ж	Ph	β -нафтил	330	3,73		350	0,32
з	C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	353	3,74		366	0,50
и	C ₆ H ₃ (OMe) _{2-3,4}	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	364	3,73	~400	366	0,41
к	OMe	C ₆ H ₄ Br- <i>n</i>	353	3,75		366	0,52
л	Me	C ₆ H ₄ Br- <i>n</i>	337	3,69		366	0,40
Соединение (XII)	R	X	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в 2-пропаноле	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)	$\lambda_{\text{обл}}$, нм	Φ
a	Ph	O	318	4,1	400	313	0,4
б	Ph	NPh	343	4,1	430	365	0,15
в	Ph	NC ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	365	4,2	440	365	0,1
Соединение (XIV)	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в CH ₂ Cl ₂	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм	ϵ	Φ ($\lambda_{\text{обл}} = 405$ нм)
a	H	H	337	3,44	460	34	0,21
б	Me	H	342	3,50	460	42	0,21
в	Me	Me	345	3,55	460	52	0,22
г	OMe	H	410	3,03	460	480	0,22
Соединение (XVI)	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в водном растворе Na ₂ CO ₃	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)	Φ ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм)	
a	H	H	290	3,11	365	0,59	
б	Me	H	285	3,30	365	0,52	
в	CH ₂ Ph	H	280	3,49	370	0,59	
г	C ₄ H ₉ -трет	H	280	3,40	370	0,54	
д	Me	Me	275	3,11	335	0,45	
е	-(CH ₂) ₄ -		270	3,20	340	0,50	
ж	Ph	H	307	3,88	430	0,09	
з	Ph	Me	270	3,42	360	0,31	
и	-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ -		292	3,86	415	0	
к	Ph	Ph	270	3,74	405	0	
л	CH ₂ COOH	H	285	3,34	365	0,57	
Соединение (XX)			$\lambda_{\text{макс}}$, нм в этаноле	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)	Φ ($\lambda_{\text{обл}} = 334$ нм)	
a			315	3,83	~380	0,72	
б			306	3,92		0,78	
в			316	3,93		0,79	
Соединение (XXII)			$\lambda_{\text{макс}}$, нм в MeCN	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)		
a			364	3,80	~470 ~400		
б			314	3,79			
в			328	3,64			

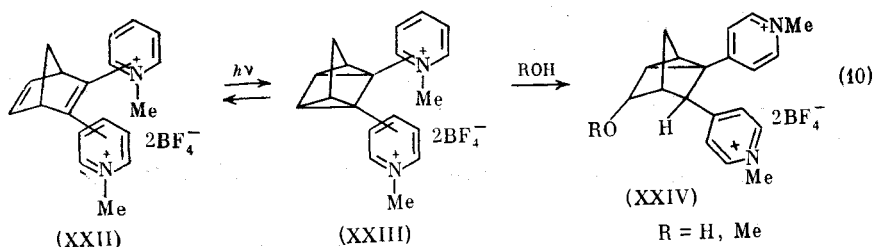
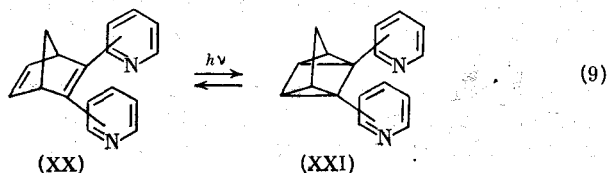
Таблица 2 (продолжение)

Соединение (XXV)	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в CH ₂ Cl ₂	lg ϵ	$\lambda_{\text{гр}}$, нм ($\epsilon=0$)	Φ ($\lambda_{\text{обл}}=546 \text{ нм}$)
a	H	H	495	4,29	580	0,5
b	Me	H	480	4,11	570	0,1
c	Me	Me	470	3,94	550	<0,01

полярного иона (XVIII) $\lambda_{\text{гр}} = 370 \text{ нм}$, данные о квантовом выходе (XIX) в работе отсутствуют.

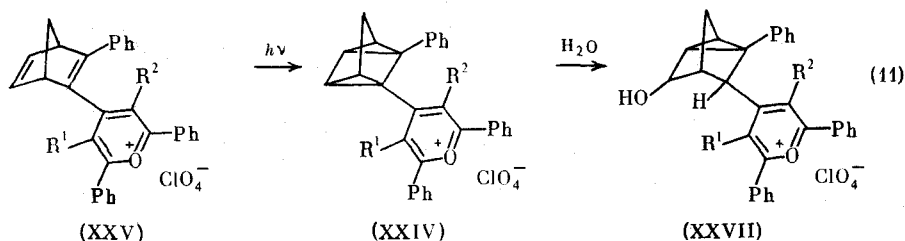


В работах [47—49] описаны норборнадиены, содержащие в качестве заместителей гетероциклы или гетероциклические катионы. Длинноволновое поглощение дипиридилнорборнадиенов (XX) [47, 48] достигает $\lambda_{\text{гр}} \approx 380 \text{ нм}$, а облучение светом с длиной волны 334 нм приводит к образованию квадрицикланов (XXI) с высокими квантовыми выходами (0,7—0,8).



Четвертичные соли дипиридилнорборнадиенов (XXII) обладают существенно более длинноволновым поглощением вплоть до $\lambda_{\text{гр}} \sim 470 \text{ нм}$ (см. табл. 2). Однако при их облучении светом с $\lambda = 350 \text{ нм}$ устанавливается фотостационарное состояние между исходными соединениями и продуктами фотореакции в отношении 12 : 88 (XXII, б) и 30 : 70 (XXII, в), что связано, по-видимому, с имеющимся у образующихся квадрицикланов поглощением в области 350 нм. Норборнадиен (XXII, а) в этих условиях образует аддукт (XXIV) в присутствии следов воды или метанола.

Рекордными значениями $\lambda_{\text{гр}}$ (от 550 до 580 нм) обладают норборнадиены (XXV), содержащие в положении 2 пирилевые катионы [49] (см. табл. 2). Фотопревращение (XXV) в соответствующие квадрицикланы быстро и эффективно происходит даже на рассеянном свете, однако реакция весьма чувствительна к следам влаги, поэтому конечными продуктами являются аддукты (XXVII).

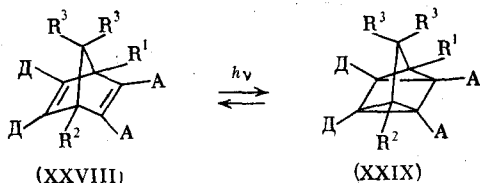


$R^1, R^2 = H, Me$

2. Норборнадienes с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями при различных двойных связях

Принципиальная возможность увеличения $\lambda_{гр}$ норборнадиена за счет полосы переноса заряда, возникающей при взаимодействии электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, находящихся при различных двойных связях молекулы, была обоснована в работах [50, 51]. Геометрическое напряжение молекулы норборнадиена приводит к взаимодействию π -орбиталей двойных связей молекулы через пространство, в результате чего происходит существенное сближение энергетических уровней граничных молекулярных орбиталей [52, 53]. Спектрально это проявляется в том, что незамещенный норборнадиен поглощает в более длинноволновой области, чем соединения с двумя изолированными связями $C=C$ [28]. Наличие электронодонорных заместителей при одной из двойных связей норборнадиена и электроноакцепторных заместителей при другой вызывает дальнейший батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения.

В зависимости от характера заместителей Д и А в молекулах (XXVIII) величина $\lambda_{гр}$ может варьировать от 345 до 558 нм (табл. 3), а квантовый выход соединений (XXIX) остается высоким: 0,26—0,96.



$D = H, Me, Ar; A = CN, COOMe, CONHPh; R^1, R^2, R^3 = H, Me.$

Батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения норборнадиенов (XXVIII) наблюдается [51, 54, 55] при увеличении электронодонорной и электроноакцепторной способности заместителей Д и А (ср. в табл. 3 соединения (XXVIII, б) и (XXVIII, в); (XXVIII, г) и (XXVIII, е); (XXVIII, ж) и (XXVIII, з)). Важнейшей особенностью соединений (XXVIII) является то, что в отличие от норборнадиенов, содержащих заместители при одной из двойных связей, увеличение $\lambda_{гр}$ во многих случаях не сопровождается существенным падением квантового выхода фотореакции (XXVIII) \rightarrow (XXIX). Квадрицикланы (XXIX) образуются количественно даже в присутствии кислорода в растворах. Наиболее пригодным для аккумуляции СЭ, по мнению авторов [54], является норборнадиен (XXVIII, л), для которого $\lambda_{гр} = 558$ нм, $\Phi = 0,75$.

Фотопревращения системы (XXVIII) \rightleftharpoons (XXIX) могут быть проведены в полиметилметакрилатных пленках [55], при этом величины $\lambda_{гр}$ и Φ практически не меняются, а число рабочих циклов (XXVIII) \rightleftharpoons (XXIX) без изменения экстинкции исходного соединения составляет 10^3 . По данным

**Спектральные характеристики донорно-акцепторных норборнадиенов
и квантовые выходы фотореакции (XXVIII) $\xrightarrow{h\nu}$ (XXIX)**

Соединение (XXVIII)	Д	А	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{гр}$, нм (в бен- золе)	Φ ($\lambda_{обл} = 383$ нм)
<i>a</i>	H	CN	H	H	H	345 *	0,59 **
<i>б</i>	Me	CN	Me	H	H	430 *	0,96 **
<i>в</i>	Ph	CN	H	H	Me	494 *	0,95 **
<i>г</i>	Me	CO ₂ Me	H	H	Me	441	0,66
<i>д</i>	Me, Ph	CO ₂ Me	H	H	Me	474	0,71
<i>е</i>	Me, C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	CO ₂ Me	H	H	Me	526	0,26
<i>ж</i>	C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	CO ₂ Me	H	H	Me	554	0,08
<i>з</i>	Me, C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	CONHPh	H	H	Me	528	0,28
<i>и</i>	C ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	CONHPh	H	H	Me	559	0,05
<i>к</i>	Ph	CO ₂ Me	Me	Me	H	487	0,56
<i>л</i>	Ph	COEt, CO ₂ Me	Me	Me	H	558	0,75

* В MeCN; ** $\lambda_{обл} = 313$ нм.

авторов [55], при этом же количестве циклов потери рабочего вещества в растворах могут достигать 20%.

Для повышения термической устойчивости квадрициклановых структур авторами [56] было предложено вводить в исходные норборнадиены стабилизирующие акцепторные группы (A = CF₃, CF₂Et, CHFEt). Однако подробности протекания фотореакции не сообщаются.

3. Комплексы норборнадиена с солями переходных металлов

Еще одним способом увеличения $\lambda_{гр}$ является использование вместо незамещенного норборнадиена (I) его комплексов с различными переходными металлами. При этом в электронных спектрах получаемых соединений появляется новая полоса переноса заряда в более длинноволновой области по сравнению с поглощением соединения (I) [15]. Однако эффективное фотопревращение таких систем в квадрициклан (II) наблюдается лишь для комплексов норборнадиена с солями одновалентной меди. Механизм таких реакций рассматривается в разделе III. Отметим лишь, что величина $\lambda_{гр}$ для комплексов норборнадиена с CuX (X = Cl, Br, I, OAc) не превышает 360 нм. Основной недостаток данного способа увеличения $\lambda_{гр}$ состоит в тенденции к мягкому окислению солей Cu(I) до солей двухвалентной меди, которые уже не образуют комплексы с норборнадиеном.

* * *

Сравнение изложенных подходов к увеличению $\lambda_{гр}$ позволяет сделать следующие выводы. Использование комплексов норборнадиена с солями Cu(I) смещает $\lambda_{гр}$ до 360 нм при удовлетворительном квантовом выходе. Главными проблемами данного метода являются высокая чувствительность комплексов к влаге воздуха и отсутствие возможности варьирования структуры.

В случае норборнадиенов, содержащих заместители при одной из двойных связей, $\lambda_{гр}$ сдвигается в видимую область спектра до 400—470 нм (а в некоторых случаях и до 580 нм). Основным недостатком метода является резкое понижение квантового выхода фотореакции Φ при увеличении $\lambda_{гр}$.

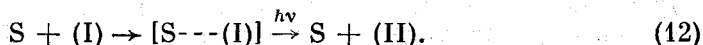
Применение норборнадиенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями при различных двойных связях позволяет

сдвинуть $\lambda_{гр}$ в еще более длинноволновую область (500—560 нм), причем в этом случае возможно одновременно обеспечить как высокие значения $\lambda_{гр}$, так и Φ . По-видимому, данный подход имеет наилучшие перспективы, хотя, по-прежнему, остаются три труднопреодолимых недостатка: 1) снижение количества запасаемой энергии на 1 г вещества из-за увеличения молекулярной массы замещенного норборнадиена, 2) относительная сложность синтеза таких соединений и 3) их высокая стоимость.

III. ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНАДИЕНА В КВАДРИЦИКЛАН

Фотопревращение незамещенного норборнадиена в квадрициклан характеризуется довольно низким квантовым выходом ($\Phi = 0,05$) [28, 55], однако он может быть существенно повышен при использовании сенсibilизаторов. Применяются следующие способы сенсibilизации: 1) образование комплексов между соединениями переходных металлов и норборнадиеном, устойчивых в основном электронном состоянии, и 2) взаимодействие сенсibilизатора (S) в электроновозбужденном состоянии с норборнадиеном (I), в результате которого происходит перенос энергии, образование комплексов с переносом заряда или присоединение-элиминирование сенсibilизатора.

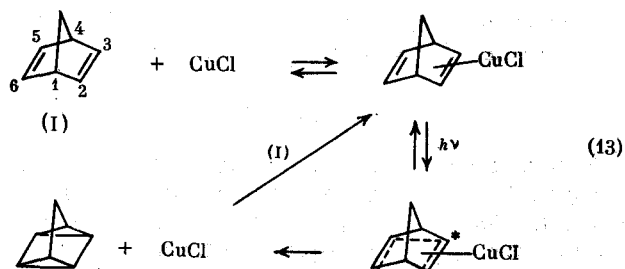
В первом случае фотовозбуждению подвергается предварительно получаемый устойчивый комплекс



К соединению переходного металла S, используемого в качестве сенсibilизатора, предъявляются следующие требования [57]:

1) переходный металл в соединении S должен иметь низкую степень окисления и координироваться с одной молекулой норборнадиена (координация S с двумя молекулами норборнадиена способствует его димеризации), 2) комплекс $[S \cdots (I)]$ должен поглощать в видимой области, 3) S не должен катализировать обратную реакцию $(II) \rightarrow (I)$, 4) S не должен участвовать в побочных фотохимических реакциях.

Несмотря на то, что многие переходные металлы способны к образованию комплексов с норборнадиеном [15], всем указанным требованиям в достаточной полной мере удовлетворяют лишь соединения одновалентной меди [58—62]. Механизм фотоизомеризации наиболее подробно изучен на примере комплекса норборнадиена с CuCl:



Исходные компоненты — норборнадиен (I) и CuCl — не поглощают в области >300 нм, тогда как образуемый ими комплекс обладает интенсивной полосой переноса заряда с $\lambda_{гр} = 350$ нм. Фотовозбуждение такого комплекса светом с длиной волны 313 нм приводит к образованию квадрициклана в качестве единственного продукта ($\Phi = 0,2 \div 0,4$, в зависимости от растворителя). Предполагается, что фотовозбуждение в полосе переноса заряда комплекса $[(I) \cdots CuCl]$ вызывает ослабление связывания

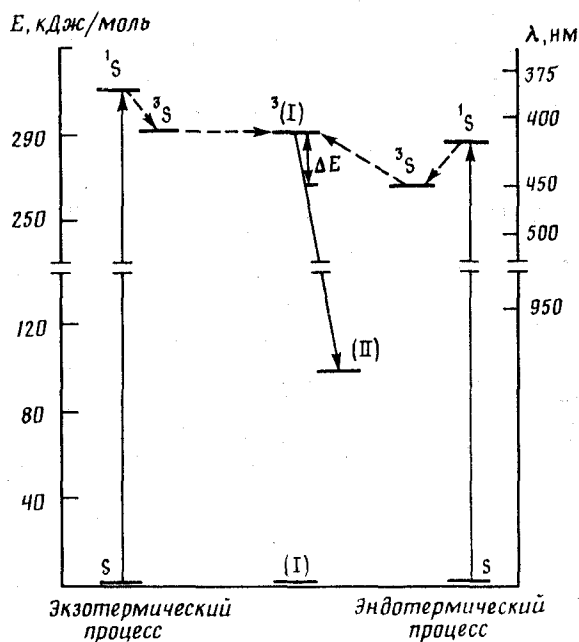
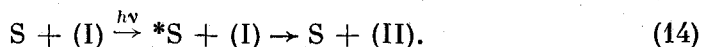


Рис. 1. Энергетические уровни норборнадиена (I) и сенсibilизаторов (S)

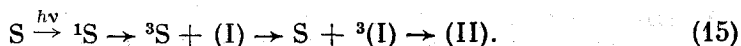
между атомами C_2-C_3 , C_5-C_6 в норборнадиене и усиление связывания между атомами C_2-C_6 , C_3-C_5 . Последующая релаксация возбужденного состояния приводит либо вновь к норборнадиену, либо к квадрициклану. Последний не образует комплексов с солями $Cu(I)$, поэтому для перевода всего норборнадиена в квадрициклан достаточно каталитических количеств $CuCl$. По аналогичному механизму идет образование квадрициклана при использовании солей $CuBr$, CuI , $CuOCOMe$ [61, 62], а также некоторых комплексных соединений $Cu(I)$ [63, 64]. Квантовые выходы фотопревращения $(I) \rightarrow (II)$ при облучении светом с $\lambda = 313$ нм комплексов норборнадиена с $CuBr(Py)(PPh_3)$ и $Cu[HB(Pz)_3]$ (Py — пиридин, Pz — 1-пиразолил) составляют соответственно 0,1—0,2 (в бензоле) и 0,37—0,65 (в гексане), а $\lambda_{tr} \approx 370$ нм.

Вторая возможность сенсibilизации реакции $(I) \rightarrow (II)$ состоит во взаимодействии сенсibilизатора S с норборнадиеном по механизму



Такой сенсibilизатор, по мнению авторов [57], должен отвечать следующим требованиям: 1) не образовывать комплексы с норборнадиеном в основном состоянии; 2) иметь поглощение в видимой области, при этом время жизни возбужденного состояния 1S должно быть достаточным для осуществления бимолекулярной реакции (14); 3) не катализировать обратную реакцию $(II) \rightarrow (I)$; 4) не участвовать в побочных фотохимических реакциях. Последние два требования совпадают с описанными в схеме (12).

Поскольку превращение норборнадиена в квадрициклан происходит в триплетном состоянии [65, 66], наибольшую эффективность фотореакции $(I) \rightarrow (II)$ следует ожидать при триплетной сенсibilизации, которая состоит из следующих этапов [67]:



Квантовые выходы сенсibilизированной фотореакции (I) → (II)

Сенсibilизатор	E_T , кДж/моль	$\lambda_{обл}$, нм	$\Phi(I) \rightarrow (II)$ (в CH_3CN)
Ацетофенон	309,6	313	0,91
4,4'-Диметоксибензофенон	294,1	360	0,56
4,4'-Диметилбензофенон	290,0	360	0,59
4-Метилбензофенон	289,5	360	0,50
Бензофенон	289,5	360	0,45
3-Бензоилпиридин	288,7	360	0,36
4-Метоксибензофенон	288,7	360	0,53
4-Хлорбензофенон	287,9	360	0,29
4,4'-Дихлорбензофенон	286,2	360	0,29
4-Гидроксибензофенон	285,8	360	0,42
2-Бензоилпиридин	282,0	360	0,35
4-Бензоилпиридин	281,2	360	0,40
4-Цианобензофенон	280,3	360	0,33
Трифенилен	278,2	360	0,02
Кетон Михлера	259,4	360	0,04
4-Фенилбензофенон	254,0	360	0,23
2-Нафталдегид	251,0	313	0,06
2-Ацетонафтон	246,9	313	0,05
Замещенные акридины			
(XXXI,a)	250	366	0,4 *
(XXXI,b)	260	366	0,75 *
(XXXI,c)	260	366	0,5 **
(XXXI,d)	239	366	0,7 ***
(XXXI,e)	240	366	0,4 *

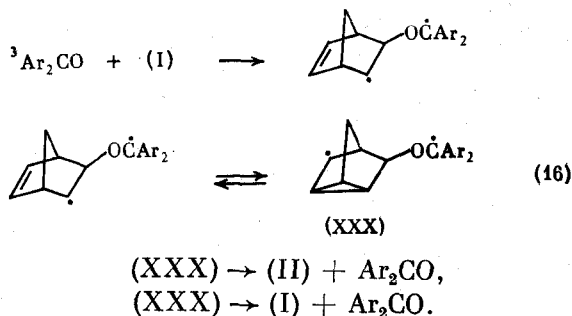
* В ДМФА; ** в толуоле; *** в 1,4-диоксане.

На первом этапе происходит фотовозбуждение сенсibilизатора S в синглетное состояние, на втором — интеркомбинационная конверсия $^1S \rightarrow ^3S$, на третьем — триплетный перенос энергии от 3S к (I) и, наконец, на четвертом — образование (II) из триплетновозбужденного (I).

Такой перенос энергии благоприятен лишь для сенсibilизаторов с энергией триплетного состояния выше, чем у норборнадиена (т. е. $E_T > 293$ кДж). Однако в этом случае, как видно из рис. 1 [15], даже небольшая величина синглет-триплетного расщепления таких систем будет отвечать $\lambda_{гр} \leq 400$ нм. Условию $E_T > 293$ кДж удовлетворяет относительно небольшое количество сенсibilизаторов [20, 27, 68–72], причем их набор ограничен, в основном, карбонильными соединениями (табл. 4). Как и следовало ожидать, наибольшие значения Φ обнаружены для ацетофенона ($E_T = 309,6$ кДж, $\Phi = 0,91$) и бензофенона ($E_T = 289,5$ кДж, $\Phi = 0,45$ [66], 0,8 [69]), при этом $\lambda_{гр}$ составляет 366 и 380 нм соответственно.

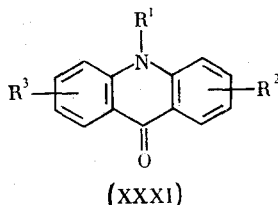
Для сенсibilизаторов с $E_T < 293$ кДж перенос энергии от 3S к норборнадиену неблагоприятен (эндотермический процесс, рис. 1), тем не менее эффективная сенсibilизация реакции (I) → (II) наблюдается и в этом случае, что объясняется либо образованием комплекса $[*S \cdots (I)]$ в возбужденном состоянии [15], либо возникновением ковалентных связей между *S и (I) [73, 74]. Серьезные доводы в пользу последнего механизма обнаружены лишь для замещенных бензофенонов. Действительно, в ряде случаев величина Φ не полностью контролируется величиной E_T (табл. 4), при близких значениях E_T квантовый выход больше для бензофенонов с электронодонорными группами (по сравнению с незамещенным бензофеноном), и меньше для бензофенонов с электроакцепторными группами. На основании кинетических данных авторы [74] предполагают, что в этом

случае с механизмом переноса энергии конкурирует следующий процесс:



Однако наиболее общим механизмом сенсibilизации является образование комплексов между сенсibilизатором (с $E_T < 293$ кДж) в возбужденном состоянии и норборнадиеном [${}^3\text{S} \cdots (\text{I})$] [15, 63].

Действующие по такому механизму замещенные акридины (XXXI) поглощают в более длинноволновой области ($\lambda_{\text{гр}} = 360 \div 420$ нм), чем бензофенон [75], и имеют $\Phi_{(\text{I}) \rightarrow (\text{II})} = 0,4 \div 0,7$ (см. табл. 4).



- а) $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = 3\text{-NMe}_2$, $\text{R}^3 = 6\text{-NMe}_2$;
- б) $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;
- в) $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Br}$, $\text{R}^3 = 7\text{-Br}$;
- г) $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Br}$, $\text{R}^3 = 7\text{-Br}$;
- д) $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3,4\text{-C}_6\text{H}_4$.

Общим недостатком применения карбонилсодержащих соединений для сенсibilизации реакции $(\text{I}) \rightarrow (\text{II})$ является образование продуктов фотоприсоединения их к норборнадиену или квадрициклану [75—79]. Кроме того, они способствуют полимеризации норборнадиена, хотя этого можно избежать, добавляя в раствор некоторые фенолы, например 2,6-ди-*tert*-бутил-*p*-крезол [70, 72].

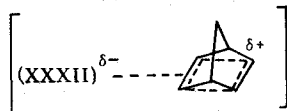
Известны также комплексные соединения одновалентной меди, не образующие комплексы с норборнадиеном в основном состоянии, но эффективно сенсibilизирующие превращения $(\text{I}) \rightarrow (\text{II})$ [80, 81] предположительно эндотермическим путем (рис. 1) через термически активированный перенос энергии от S к (I) [15, 82]. Величина $\lambda_{\text{гр}}$ для $\text{Cu}[\text{PPh}_2\text{Me}]_3\text{BH}_4$, $\text{Cu}[\text{PPh}_3]_2\text{BH}_4$, $\text{Cu}(\text{prophos})\text{BH}_4$ (prophos — 1,3-бис-(дифенилфосфино)пропан) составляет около 330 нм, а Φ в бензоле при $\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм равны 0,56; 0,76 и 0,88 соответственно.

Включение групп, обеспечивающих цветность, в молекулу сенсibilизатора Ph_3PCuXL ($\text{X} = \text{Cl}$, Br; $\text{L} = 2,2'$ -дипиридин, *o*-фенантролин, фталязин, пиридин) позволяет проводить реакцию $(\text{I}) \rightarrow (\text{II})$, как при облучении светом с длиной волны 313 нм, так и 366 нм [41, 83]. Квантовые выходы составляют в этаноле и ТГФ 0,03—0,13 ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм) и 0,008—0,011 ($\lambda_{\text{обл}} = 366$ нм). Использование в качестве сенсibilизаторов соединений $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dprk})]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dprk})]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dprk})_3]$ (dprk — ди-2-пиридилкетон) [84] приводит к смещению $\lambda_{\text{гр}}$ в область 500—600 нм при квантовых выходах в хлористом метиле, равных 0,17; 0,25 и 0,36 соответственно ($\lambda_{\text{обл}} > 320$ нм).

Некоторые сенсibilизаторы способны к образованию комплексов с норборнадиеном как в основном, так и в возбужденном состоянии [85, 86]. При облучении норборнадиена светом с $\lambda_{\text{обл}} > 270$ нм в присутствии Cu_2Br_2 (AsPh_3)₃ и $[\text{CuCl}(\text{AsPh}_3)]_4$ квантовый выход реакции в хлороформе

составляет 0,17 и 0,45 соответственно, предельное значение $\Phi = 0,75$ достигается при высоких концентрациях норборнадиена [85]. Сенсибилизация комплексами $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{CuCl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuX}$ и $(\text{MePh}_2\text{P})_3\text{CuX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) позволяет достигать максимального квантового выхода $\Phi_{(\text{I}) \rightarrow (\text{II})} = 1,0$ в концентрированных растворах [86], однако разбавление резко понижает квантовый выход.

В ряде работ [57, 62, 87—89] описаны сенсибилизаторы, содержащие другие переходные металлы: $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ *цис*- $\text{Ir}(\text{phen})_2\text{Cl}_2^+$, $\text{Rh}(\text{phen})_3^{2+}$, где *bipy* — ди-2-пиридил, *phen* — 1,10-фенантролин. Однако в этих случаях $\Phi_{(\text{I}) \rightarrow (\text{II})}$ не превышает 0,006 ($\lambda_{\text{обл}} = 366 \text{ нм}$). Лишь в случае $\text{Ir}(\text{bipy})_2 \cdot (\text{bipy}')^{3+}$ (XXXII) квантовый выход составляет 0,72, что связывается авторами [89] с образованием комплекса с переносом заряда в возбужденном состоянии:



Сравнение свойств описанных выше сенсибилизаторов позволяет заключить, что при использовании соединений, образующих с норборнадиеном комплекс в основном состоянии, трудно ожидать больших величин $\lambda_{\text{гр}}$ для системы $[\text{S} \cdots (\text{I})]$, что не позволяет использовать значительную часть солнечного излучения.

Действие триплетных сенсибилизаторов типа ацетофенона (с $E_T > 293 \text{ кДж}$) ограничено значением $\lambda_{\text{гр}} = 400 \text{ нм}$. По-видимому, наиболее перспективно создание сенсибилизаторов, имеющих $E_T < 293 \text{ кДж}$, поглощающих в видимой области и способных к образованию комплексов с норборнадиеном с переносом заряда в возбужденном состоянии.

Хотя оба процесса (прямой и обратный) превращения норборнадиен \rightarrow квадрициклан совершаются при кинетическом контроле, преодоление энергетического барьера встречных реакций достигается различными способами. Фотохимическая прямая реакция дополняется темновым термическим процессом, эффективность которого во многом зависит от выбора катализатора.

IV. КАТАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КВАДРИЦИКЛАН \rightarrow НОРБОРНАДИЕН

Необходимым условием создания систем, аккумулирующих световую энергию, является кинетическая устойчивость продукта фотореакции. Для термического превращения квадрициклана в норборнадиен высокая величина энергетического барьера обусловлена орбитальным запретом реакции $(2\sigma + 2\sigma)$ -присоединения. Величина этого барьера может быть понижена при использовании в качестве катализаторов соединений переходных металлов, кислот Льюиса, а также путем осуществления превращения в катион-радикальных интермедиатах.

1. Катализ координационно-ненасыщенными комплексами переходных металлов

Механизм катализа переходными металлами запрещенных по симметрии электроциклических реакций впервые был проанализирован Манго и Шахтшнайдером [90] и рассмотрен затем в более поздних работах [91—95]. Согласно [90, 94, 95], роль переходного металла состоит в том, что при подходящей ориентации его *d*-орбитали могут образовывать общие МО с делокализованными σ -орбиталями циклобутанового кольца квадрициклана и с π -МО двойных связей норборнадиена. Изменение симметрии воз-

Каталитическая активность плоскоквадратных комплексных соединений в изомеризации квадрициклана в норборнадиен

Лиганд	Электронное строение иона металла							
	d^5	d^6	d^7	d^8		d^9		d^{10}
	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Pt(II)	Cu(II)	Ag(II)	Zn(II)
Фталоцианин	—	+	+	—	+	—	—	—
Тетрафенилпорфири			+	+		—	—	—
N,N' -Этиленсалицилэденимин			+	—		—		—

Примечание. Знак «+» означает, что реакция протекает полностью, «—» — отсутствие превращения.

никающих при этом граничных МО приводит к снятию орбитального запрета термической реакции. Существует и иной взгляд на роль катализатора [91], согласно которому переходные металлы предоставляют свои орбитали, промежуточные по энергии между ВЗМО и НСМО исходных соединений и продуктов реакции, что приводит к понижению энергии активации процесса, остающегося запрещенным.

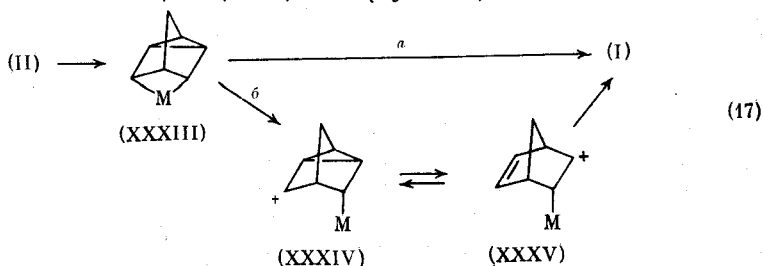
Зависимость каталитической активности комплексов переходных металлов от степени заполнения d -оболочки и геометрической конфигурации была изучена в [96]. Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что эффективными катализаторами являются комплексы металлов с электронной оболочкой d^6 — d^8 , в которых либо имеется вакантная d_{xy} -орбиталь, либо высшая заселенная p -орбиталь по энергии близка к занятой d -орбитали. В комплексных соединениях d^{10} -элементов (Cu(I), Ag(I)) все связывающие орбитали заселены электронами и эти комплексы не могут катализировать согласованное раскрытие циклобутанового кольца [93].

Другим необходимым условием наличия каталитической активности у комплексов переходных металлов является плоскоквадратное строение их молекул [96], обеспечивающее легкость дополнительной координации.

Имеющиеся данные о катализируемом соединениями переходных металлов раскрытии циклобутанового фрагмента квадрициклана согласуются с постадийным механизмом [93, 97, 98]. В зависимости от свойств центрального атома комплексов металлов можно выделить два основных механизма постадийной катализируемой перегруппировки квадрициклана в норборнадиен:

1) механизм окислительного присоединения, включающий внедрение атома металла в напряженную углерод-углеродную связь с образованием металлоциклобутанового интермедиата (XXXIII) и последующее элиминирование катализатора [94, 99, 100] (путь «а»),

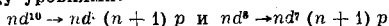
2) механизм, при реализации которого возникают карбокатионы (XXXIV) и (XXXV) [97, 101, 102] (путь «б»).



Величины сродства к электрону и энергии промотирования
некоторых атомов или ионов

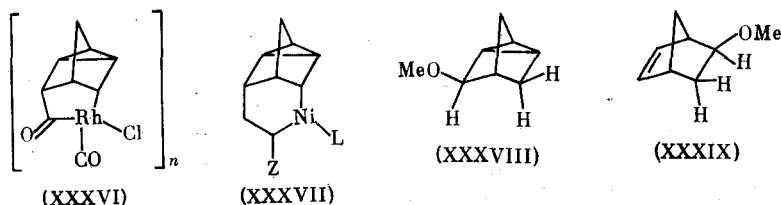
Электронная конфигурация	Атом или ион	Энергия промотирования, эВ *	Сродство к электрону, эВ
d^{10}	Ni(0)	1,72	1,2
d^{10}	Pd(0)	4,23	1,3
d^{10}	Pt(0)	3,28	2,4
d^8	Rh(I)	1,6	7,31
d^8	Ir(I)	2,4	7,95
d^8	Pd(II)	3,05	18,56
d^8	Pt(II)	3,39	19,42
d^{10}	Cu(I)	8,25	7,72
d^{10}	Ag(I)	9,94	7,59
d^{10}	Zn(II)	17,1	17,96
d^{10}	Hg(II)	12,28	18,75
d^{10}	Cd(II)	16,6	16,9

* Энергия перехода между уровнями:



Способность катализатора индуцировать тот или иной механизм реакции определяется величинами сродства к электрону и энергии промотирования (табл. 6). Если для начальных членов ряда — Ni(0), Pd(0), Pt(0), Rh(I) — характерен первый механизм, то использование соединений металлов с большими значениями этих параметров — Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Zn(II), Hg(II) — приводит к образованию карбокатионных интермедиатов (XXXIV) и (XXXV). Это связано с тем, что в металлоцикле (XXXIII) атом металла находится в более высоком окисленном состоянии и является довольно сильным окислителем, что приводит к гетеролитическому разрыву металл-углеродной связи.

Выбор между этими двумя механизмами процесса может быть сделан путем анализа продуктов реакции. В случае изомеризации квадрициклана в норборнадиен, катализируемой $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, были выделены комплексы типа (XXXVI) [99], образующиеся при внедрении карбонильного лиганда в металл-углеродную связь интермедиата (XXXIII).



Образование подобных комплексов никеля (XXXVII) в качестве интермедиатов реакции квадрициклана с производными бис-(акрилонитрил)-никеля постулируется в [100]. Следует отметить, что родийорганические соединения (XXXVI) были зафиксированы только в случае использования димера родийдикарбонилхлорида, что может быть связано со специфическими свойствами оксида углерода как лиганда. В других случаях образование металлоциклических интермедиатов не было прямо установлено, а вытекало из анализа продуктов реакции и кинетических данных. Доказательством реализации реакции (17) по пути «б» служит образование производных нортрициклана (XXXVIII) и норборнадиена (XXXIX) в ходе изомеризации квадрициклана под действием соединений серебра(I) и палладия(II) в протонодонорных растворителях [104]. Аналогичная зависимость продуктов реакции от окислительных свойств иона металла бы-

ла найдена в катализируемой соединениями переходных металлов изомеризации кубана [105].

Впервые катализируемая комплексами переходных металлов изомеризация квадрициклана в норборнадиен была описана в 1967 г. [106]. Было показано, что при обработке раствора квадрициклана ди-*м*-хлоро-*бис*-норборнадиендиродием в хлороформе при -26°C период полупревращения составляет 45 мин (без катализатора $\tau_{1/2}(140^\circ\text{C}) \approx 14$ ч [27]). Аналогичными свойствами обладают и другие комплексы Rh(I) [90, 104, 106–109], а также Ni(0) [100, 110] и Pd(0) [104, 106, 108, 111].

Константы скорости изомеризации квадрициклана в присутствии комплекса норборнадиена $[(\text{I})\text{RhCl}]_2$, полученные Кассаром [99], не зависят от концентрации норборнадиена и составляют $2,2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1,8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в хлороформе и четыреххлористом углероде соответственно. Однако ранее было показано [112], что этот димерный комплекс разрушается норборнадиеном:



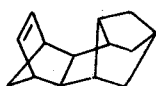
Это кажущееся противоречие было объяснено Тейлором и Дженнингсом [109]. Из данных о положении равновесия при различных температурах следует, что при 40°C оно достаточно сильно смещено влево, поэтому влияние норборнадиена не наблюдается. При понижении температуры равновесная концентрация мономерного комплекса $(\text{I})_2\text{RhCl}$ увеличивается, и в силу его большей активности, по сравнению с димером, скорость изомеризации возрастает в 1,7 раза. Ниже приведена зависимость констант равновесия (18) от температуры при отношении $(\text{I}) : [(\text{I})\text{RhCl}]_2 = 4 : 1$.

$T, \text{ K}$	203	208	213	218	223	228	233
K	1,39	0,73	0,44	0,11	0,07	0,03	0,01

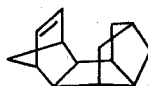
Замещение хлоридного лиганда в $[(\text{I})\text{RhCl}]_2$ на ацетатный приводит к установлению нового равновесия:



При изомеризации квадрициклана, катализируемой комплексами $[(\text{I})\text{Rh}(\text{OAc})]_2$ и $(\text{I})_3\text{Rh}_2(\text{OAc})_2$, образуются новые продукты (XL) и (XLI) [107]:



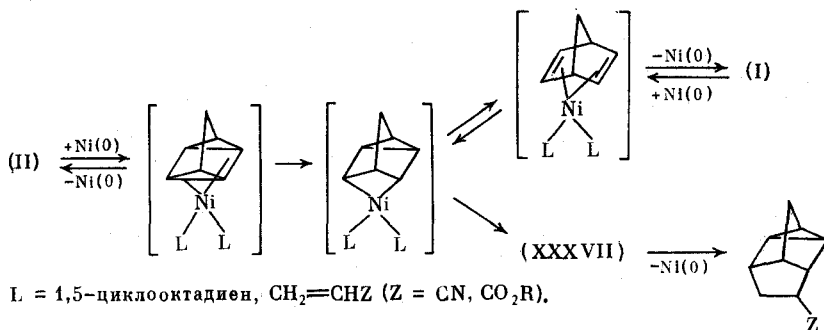
(XL)



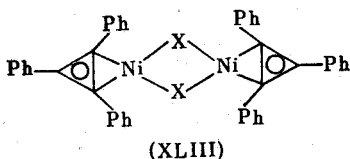
(XLI)

Напротив, при использовании карбонильных $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и норборнадиеновых комплексов одновалентного родия норборнадиен образуется с количественным выходом [104, 113].

Образование побочных соединений (димеров норборнадиена, продуктов внедрения лигандов в металл-углеродную связь) наблюдается в катализируемой комплексами Ni(0) перегруппировке квадрициклан \rightarrow норборнадиен [100, 114]:



Активными катализаторами изомеризации (II) \rightarrow (I) являются производные трифенилциклопропенилникеля ($\text{Ph}_3\text{C}_3\text{Ni}(\text{CO})\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (XLII) [110]. Начальная скорость реакции зависит от концентрации катализатора и квадрициклана и составляет $2-4$ (моль кат.) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные данные показывают, что никелевый комплекс (XLII) легко теряет карбонильный лиганд и реагирующей частицей является плоскоквадратный димерный комплекс (XLIII).



Способность (XLIII) образовывать комплексы как с квадрицикланом, так и с норборнадиеном приводит к установлению стационарного состояния.

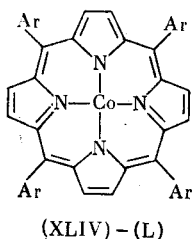
Замена карбонила в (XLII) на лиганды, образующие более прочные связи с атомом металла (TFP , P(OPh)_3 , PPhCl_2 , PPh_2Cl , P(OPr-iso)_3 , P(OMe)_3 , py , bipy), а также увеличение соотношения $\text{L} : \text{Ni}$ в молекуле комплексного соединения приводит к уменьшению активности катализатора.

Относительно высокая активность трифенилциклопропенильных комплексов никеля по сравнению с другими производными Ni(II) (также плоскоквадратными) может быть связана с тенденцией циклопропенового кольца к приобретению положительного заряда, при этом никель становится относительно отрицательным. Таким образом, из-за необычных свойств циклопропенового лиганда атом Ni в $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{Ni(L)X}$ будет стерически подобным Ni(II) и электроноподобным Ni(0) [110].

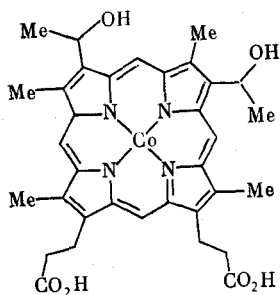
Сравнительно низкая величина энергии промотирования атома палладия (4,23 эВ) позволяет предположить для изомеризации (II) \rightarrow (I), катализуемой комплексами Pd(0) , механизм окислительного присоединения. Анализ продуктов реакции свидетельствует о сходстве интермедиатов, образующихся под действием комплексов Rh(I) и Pd(0) [111].

Таким образом, описанные выше процессы изомеризации квадрициклана, индуцируемые комплексами Rh(I) , Ni(0) и Pd(0) , лишь в редких случаях приводят к количественному образованию норборнадиена. В основном наблюдается образование побочных продуктов.

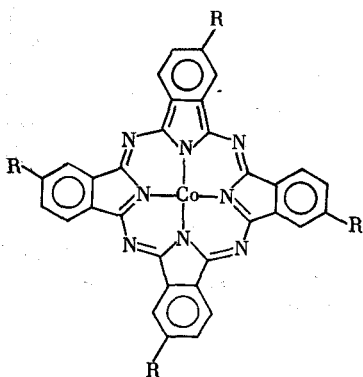
Одними из наиболее изученных и эффективных катализаторов перегруппировки квадрицикланов в норборнадиены являются плоскоквадратные координационно-ненасыщенные комплексы кобальта(II) с порфириновыми (XLIV) — (LI), фталоцианиновыми (LII) — (LIV) и бис-азометиновыми (LV, $n = 2$) лигандами [51, 96] (удлинение метиленового мостика в комплексах (LV) даже на одну CH_2 -группу приводит к отклонению от плоского строения хелатного узла и потере каталитических свойств).



- (XLIV): $\text{Ar} = \text{Ph}$ (Co-TPP),
 (XLV): $\text{Ar} = n\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ (Co-TPP($n\text{-Me}$)),
 (XLVI): $\text{Ar} = o\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ (Co-TPP($o\text{-Me}$)),
 (XLVII): $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Co-TMP),
 (XLVIII): $\text{Ar} = n\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}^+$ (Co-TMPy),
 (XLIX): $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H-}n$ (Co-TPPS),
 (L): $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (Co-TPPC).

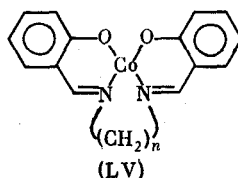


(LI)



(LII) - (LIV)

(LII): R = H (Co-Pc),
 (LIII): R = SO₃H (Co-PcS₄),
 (LIV): R = CO₂H (Co-PcC₄).



(LV)

Каталитический активный центр в этих молекулах находится в аксиальном положении (по отношению к плоскости хелатного CoN₄- или CoN₂O₂-узла); экранирование его уменьшает эффективность катализа [115, 116]:



При исследовании каталитической активности порфириновых и фталоцианиновых комплексов Co(II) было найдено, что 1) введение электроноакцепторных заместителей в молекулу лиганда увеличивает эффективность катализатора [51, 117], 2) катализаторы эффективны как в водных растворах, так и в органических средах (исключая пиридиновые основания, блокирующие аксиальные положения комплексов) [96, 118], 3) комплексы порфиринокобальта(II) в водных растворах активнее фталоцианиновых из-за способности последних к агрегированию [118].

Увеличение гидрофобных свойств квадрицикланов — замена амидного и карбоксильного атомов водорода алкильной или арильной группами — повышает их реакционную способность, так как процессом, лимитирующим скорость изомеризации в водных растворах, является приближение квадрициклана к гидрофобному окружению активного положения Co(II)-порфириновых катализаторов (табл. 7) [118].

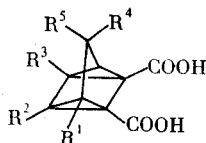
Таблица 7

Константы скорости второго порядка изомеризации квадрицикланов (XVII)

CONR ¹ R ²	k, моль ⁻¹ ·с ⁻¹		Ссылки
	Co-TPPC в D ₂ O—Na ₂ CO ₃	Co-TPP в CDCl ₃	
CONH ₂	2,6	7,6	[116]
CONHMe	2,8		[118]
CONHC ₆ H ₅ - <i>пер</i>	2,5		[116]
CONMe ₂	3,9	4,5	
CONCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	6,9		[116]
CONHPh	6,7	6,4 *	[118]
CONHC ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	7		[44]
CONHC ₆ H ₄ Me- <i>n</i>	6		[44]
CONHC ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	7		[44]
CONHCH ₂ Ph	5,6		[116]
CONMePh	61,6	3,7	[116]
CONHCH ₂ COOH	2,0		[116]
COOMe	22,3	7,5	[116]
COOH	9,6		[116]

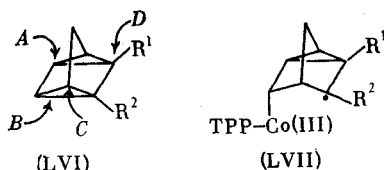
* В ацетоне-d₆.

Таблица 8

Константы скорости изомеризации замещенных квадрицикланов (Co-TPPC, D₂O/Na₂CO₃)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	k, моль ⁻¹ ·с ⁻¹
H	H	H	H	H	1·10
Me	H	H	H	H	4·10
H	Me	H	H	H	7·10 ⁻³
H	Me	Me	H	H	<5·10 ⁻³
H	H	H	Me	H	2·10
H	H	H	H	Me	1·10 ⁻³
H	H	H	Me	Me	9·10 ⁻⁴

Из данных, приведенных в табл. 8, следует, что увеличение стерических препятствий сближению субстрата и катализатора по направлению A (LVI) существенно снижает скорость изомеризации. Такое направление атаки порфириновых катализаторов кобальта(II) отличается от направления атаки квадрициклана родиевыми и никелевыми катализаторами (пути B, C) [99, 100]:



Способность порфириновых комплексов кобальта(II) катализировать изомеризацию квадрициклана связана с наличием неспаренного электрона

на d_{z^2} -орбитали кобальта(II) [119]. Имеющиеся литературные данные [120, 121] согласуются с радикальным механизмом процесса, включающим образование радикальных интермедиатов (LVII).

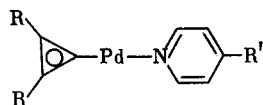
Преимуществом кобальтовых катализаторов является количественное превращение квадрицикланов в норборнадиены как в органических растворителях, так и в воде, но при этом следует учитывать возможность окисления кобальта(II) в кобальт(III), квадратиопирамидальные комплексы которого хотя и более активны [122—124], но способны индуцировать побочные процессы [51, 126].

2. Карбокатионный механизм изомеризации

Ранее было показано, что при использовании в качестве катализаторов комплексов переходных металлов с высокими сродством к электрону и энергией промотирования реакция идет по пути образования карбокатионных интермедиатов.

Соотношение продуктов изомеризации квадрициклана при проведении реакции в присутствии двуххлористого палладия и его комплексных соединений зависит от типа используемого растворителя: в апротонных средах образуется только норборнадиен [104, 111, 126], в протонодонорных (например, в метаноле) — смесь продуктов, состоящая из норборнадиена (40%), аддуктов метанола и соединений неуставленного строения [104].

Эффективными катализаторами процесса квадрициклан → норборнадиен являются циклопропеновые производные Pd(II) (LVIII) — (LXI) [125].

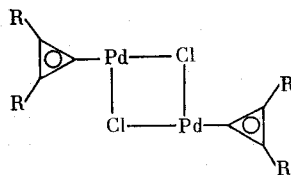


(LVIII)–(LXI)

(LVIII): $R = m\text{pet-C}_4\text{H}_9$, $R^1 = \text{H}$; (LXI): $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$, $R^1 = \text{H}$;

(LIX): $R = m\text{pet-C}_4\text{H}_9$, $R^1 = \text{Me}$; (LXII): $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$, $R^1 = \text{Me}$;

(LX): $R = m\text{pet-C}_4\text{H}_9$, $R^1 = \text{CN}$; (LXIII): $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$, $R^1 = \text{CN}$.

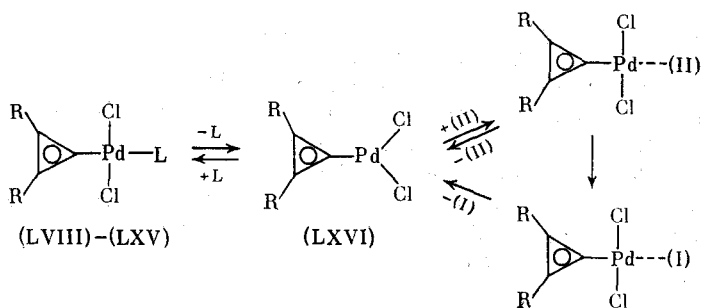


(LXIV), (LXV)

(LXIV): $R = m\text{pet-C}_4\text{H}_9$;

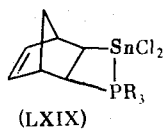
(LXV): $R = \text{изо-C}_3\text{H}_7$.

Каталитическая активность комплексов (LVIII)–(LX), (LXIV) и (LXV) сравнима с активностью $[(\text{I})\text{RhCl}_2]_2$, но в отличие от последнего они не подвержены окислению. Активными частицами в этом случае являются координационно-ненасыщенные комплексы типа (LXVI).



Эффективность такого рода катализаторов зависит от склонности исходных форм к диссоциации — увеличение электроноакцепторных свойств лигандов повышает каталитическую активность. Димерные комплексы (LXIV) и (LXV) активнее мономерных (LVIII)—(LXIII) вследствие большей константы диссоциации.

Величины потенциала ионизации и сродства к электрону олова(II) (11 ± 5 и 14,6 эВ соответственно) показывают, что ионы Sn(II) являются умеренно хорошими акцепторами и плохими донорами электронов. Следовательно, можно ожидать, что металлоциклобутановые комплексы типа (XXXIII, M = Sn) будут неустойчивыми. Методом ЯМР ^{119}Sn был обнаружен только один вид комплексов SnCl_2 и норборнадиена [126]. Активационные параметры изомеризации (II) \rightarrow (I), катализируемой SnCl_2 , составляют: $\Delta G^\ddagger = 94,05$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 58,10$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 120$ Дж/(град·моль). Бóльшая, по сравнению с таковой для PdCl_2 (-230 Дж/(град·моль)), величина энтропии активации может быть следствием отличного от описанного схемой (17) механизма реакции. Связывание SnCl_2 в комплексы с фосфиновыми лигандами $\text{Me}_3\text{P}=\text{SnCl}_2$ (LXVII) и $\text{Ph}_3\text{P}=\text{SnCl}_2$ (LXVIII) повышает каталитическую активность соединений Sn(II) — период полупревращения (II) \rightarrow (I) в этих случаях составляет около 5 с (по сравнению с 1 мин для SnCl_2). Интермедиатами процесса могут быть аддукты (LXIX) или комплексы с переносом заряда [127].



Описано также превращение квадрициклана в норборнадиен, ускоренное HgCl_2 [128], протекающее с количественным выходом при 18–20° С. Механизм процесса включает хлормеркурирование субстрата в ходе быстрой начальной стадии, при которой достигается 60%-ное превращение (соединение Hg(II) действует как катализатор). Дальнейшее превращение идет медленно и описывается кинетикой нулевого порядка.

Достаточно подробно описано действие ионов Ag(I) на квадрициклан и его производные [104, 129–133]. Было обнаружено [129], что образование норборнадиена, нортрициклана (XXXVIII) и норборнена (XXXIX) сопровождается восстановлением ионов Ag(I) , что обусловлено бóльшим значением потенциала ионизации Ag(I) (7,57 эВ) [101, 129], по сравнению с квадрицикланом (7,40 эВ) [134]. Квадрицикланы, имеющие электроноакцепторные заместители, обладают бóльшими значениями потенциала ионизации, что препятствует восстановлению Ag(I) .

Образование карбокатионных частиц может происходить не только через циклические интермедиаты, но и при непосредственном присоеди-

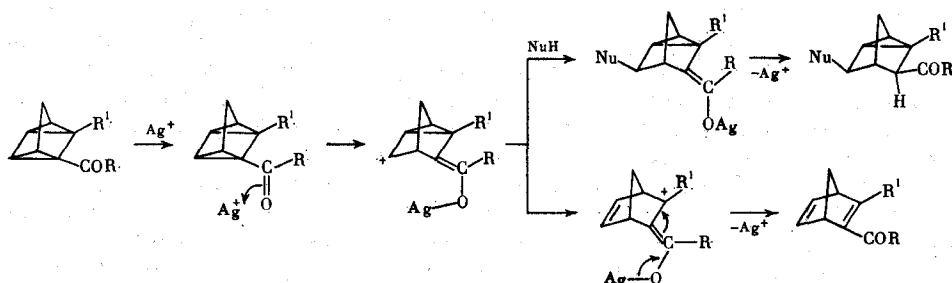
Таблица 9

Константы скорости изомеризации (реакция (20)), катализируемой Ag(I)

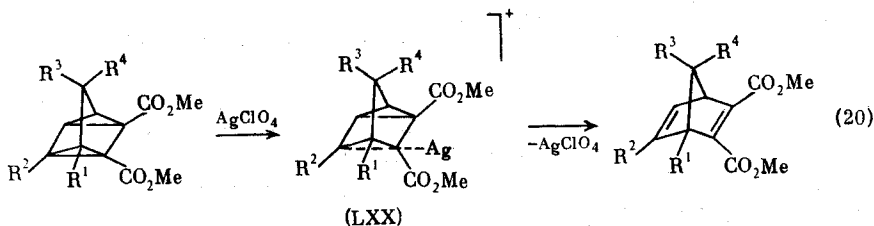
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	k · 10 ⁻⁵ , моль ⁻¹ · с ⁻¹ , при	
				25° C	60° C
H	H	H	H	1	30
Me	H	H	H	1	30
H	Me	H	H	2,4 · 10 ³	—
H	H	Me	H	1	40
H	H	H	Me	0	1
H	H	Me	Me	0	0,7

* Начальные наблюдаемые константы скорости второго порядка.

нении иона катализатора к субстрату [130], как в случае катализа протонными кислотами [51, 54, 130, 135, 136].



Иная точка зрения представлена в работах японских авторов [131—133]. Из данных, приведенных в табл. 9 [131], следует, что увеличение стерических препятствий, делающих затруднительной экзo-атаку катализатором положения 2 квадрициклана приводит к существенному замедлению реакции, так как в этом случае атака ионами серебра идет по направлению D (см. с. 710) с образованием катиона (LXX).



Механизм реакции не изменяется при замене органических растворителей водой [132]. Введение метильных заместителей в положение 6 квадрициклан-2,3-дикарбоновых кислот и их эфиров значительно повышает скорость их изомеризации (благодаря стабилизации интермедиата (LXX)) и подавляет побочные реакции присоединения нуклеофилов.

С выходами, близкими к количественным, протекает перегруппировка 2,3-бис-(трифторметил)квадрициклана в соответствующий норборнадиен в присутствии вольфрамового катализатора (PhWCl₃—AlCl₃) [137].

3. Гетерогенный катализ

Представленные выше процессы валентной изомеризации квадрицикланов в соответствующие норборнадиены осуществлены в условиях гомогенного катализа, что может иметь лишь ограниченное практическое

применение. Для реализации [цикличности процесса запасаения-освобождения световой энергии системой норборнадиен — квадрициклан необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий: разделение катализатора и светочувствительной среды, а также достижение практически 100% — ного выхода термической реакции. Как показывает анализ литературных данных, это осуществимо в условиях гетерогенного катализа [138]. В качестве катализаторов такого типа были исследованы как иммобилизованные на различного рода носителях комплексные соединения переходных металлов, так и неорганические соединения.

В то время как в условиях гомогенного катализа эффективными катализаторами изомеризации являются растворы кристаллогидратов хлоридов Sn(II) и Pd(II), при гетерогенном катализе активны только безводные соли этих металлов [140], что обусловлено блокированием активных положений на поверхности кристаллов катализатора молекулами воды.

Таковыми же свойствами, как безводные хлориды Sn(II) и Pd(II), обладает и безводный сульфат меди(II) [140], а в случае галогенидов меди(II) имеет место побочный окислительно-восстановительный процесс, приводящий к галогенидам нортрициклана и солям одновалентной меди (при достаточно больших концентрациях CuX_2 этот процесс доминирует). Каталитическая активность солей меди обусловлена образованием комплексов с переносом заряда между квадрицикланом и CuX_2 , в которых может происходить как перегруппировка в норборнадиен, так и восстановление $Cu(II)$ в $Cu(I)$, и присоединение галогена к квадрициклану. Последнему процессу благоприятствует координация обоих циклопропановых фрагментов квадрициклана с поверхностью катализатора.

Способностью эффективно ускорять изомеризацию квадрициклана в норборнадиен обладают неорганические оксиды [140—142]. Было показано, что каталитическая активность последних симбатно связана с величиной электроотрицательности металла [142] (табл. 10). Такая корреляция дает возможность предположить, что оксиды металлов действуют тем же способом, что и протон, поведение которого описано в [54], т. е. первым актом катализа является атака металлом карбонильного атома кислорода. Повышение сольватирующей способности растворителя снижает активность катализатора, а такой растворитель, как пиридин, полностью ее подавляет. Применение смеси оксидов повышает эффективность

Таблица 10

Классификация оксидов по их способности ускорять
изомеризацию (XXIX, κ)

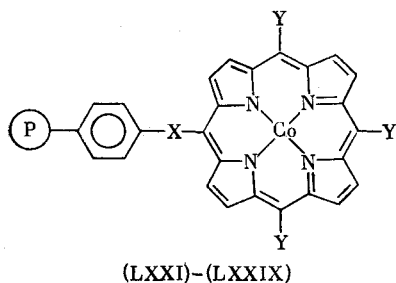
Группа катализаторов	Время прохождения реакции для данной группы катализаторов	Оксид *
I	10 мин	ReO_3 (24,7), MoO_3 (23,4), WO_3 (22,1), As_2O_5 (22,0), Sb_2O_5 (20,9), PtO_2 19,8, RuO_2 (19,8), TeO_2 (18,9), V_2O_5 (17,6), Nb_2O_5 (17,6)
II	24 ч	Ta_2O_5 (16,5), SiO_2 (16,2), GeO_2 (16,2), SnO_2 (16,2), PbO_2 (16,2)
III	За 24 ч не наблюдается изомеризации	Rh_2O_3 (15,4), MnO_2 (13,5), TiO_2 (13,5), Sb_2O_3 (13,3), Bi_2O_3 (13,3), Tl_2O_3 (12,6), Fe_2O_3 (12,6), Ni_2O_3 (12,6), ZrO_2 (12,6), In_2O_3 (11,9), Co_3O_4 (11,4), Cr_2O_3 (11,2), Ga_2O_3 (11,2), HgO (9,5), AgO (9,5), CuO (9,5), CdO (8,5), ZnO (8,0), BaO (4,5)

* В скобках приведены величины электроотрицательности металлов (χ_1).

каталитической системы (смесь TiO_2 и ZnO по эффективности примерно соответствует SiO_2 , что связано с увеличением кислотных свойств такой смеси [143, 144]).

Способностью катализировать изомеризацию (II) \rightarrow (I) обладают также иммобилизованные комплексы переходных металлов [145—147]. Известные в настоящее время катализаторы такого типа получены либо адсорбцией соединений переходных металлов на различного рода носителях, либо комплексобразованием их с полимерно-связанными лигандами.

Свойства ковалентно-связанных порфириновых комплексов Co(II) были изучены различными группами химиков [118, 148].



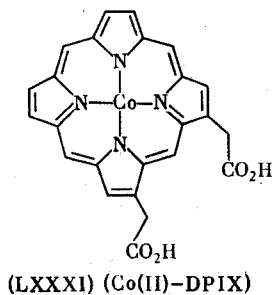
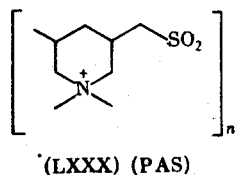
P-полимерная подложка

Соединение	–X–	Y
(LXXI)	–NHCO–	CO_2Me
(LXXII)	–NH SO_2 –	SO_2Me
(LXXIII)	– $\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4$ –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-n$
(LXXIV)	– $\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$ –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-n$
(LXXV)	– COC_6H_4 –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}-n$
(LXXVI)	– CH_2 – $\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4$ –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-n$
(LXXVII)	– CH_2 – NMe_2 – C_6H_4 –	$4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
(LXXVIII)	– CH_2 – NMe_2 – C_6H_4 –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-n$
(LXXIX)	– $\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4$ –	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2-n$

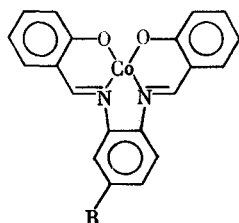
В ходе реакции катализатор постепенно теряет свою активность, что связано с частичным окислением Co(II) , а также взаимодействием его с примесями. Обработка использованного катализатора восстановителями повышает его активность. Скорость изомеризации квадрициклана под действием таких катализаторов практически не зависит от фрагмента X, однако свойства последнего определяют устойчивость катализатора в различных условиях. Катализаторы (LXXI)–(LXXIV) гидролизуются в водно-щелочных растворах.

Кроме полимерно-связанных комплексов кобальта были изучены гетерогенные катализаторы, полученные адсорбцией комплексов (XLIV)–(LV) на ионообменных смолах и неорганических материалах [118]. В отличие от катализаторов типа (LXXI)–(LXXIX), иммобилизованные на угле фталоцианиновые и порфириновые комплексы Co(II) менее подвержены потере активности в ходе процесса: так, для Co-TPPC (см. раздел IV.1) она снижается в два раза только через 10^4 циклов. Простое промывание использованного катализатора кипящим тетрагидрофураном полностью восстанавливает эффективность катализатора.

Весьма перспективными катализаторами изомеризации квадрицикланов являются плоскочватратные комплексы Co(II) , иммобилизованные на модифицированном полиаминосультфоне (LXXX) оксиде алюминия. Как и в случае иммобилизованных на угле порфиринокобальтов



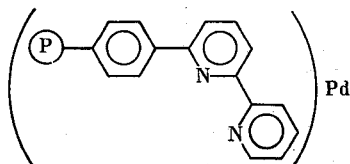
они достаточно эффективны, медленно дезактивируются и легко регенерируются нагреванием в вакууме при 200° С. Однако катализаторы Co(II)-TPPS/PAS/Al₂O₃ и Co(II)-DPIX/PAS/Al₂O₃ мало активны по отношению к замещенным квадрицикланам [149], что связано со стерическим отталкиванием между экваториальными лигандами и полизамещенным производным нортрициклана (LVII). Этих недостатков лишены комплексы Co(II) с более гибкими, чем порфирины, лигандами, такие как (LV, *n* = 2) и (LXXXII)–(LXXXV) [150]. Кроме активированного угля и оксида алюминия в качестве подложек пригодны также полиметакриловая кислота, флоросил, силикат магния и диоксид кремния.



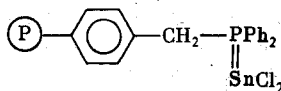
(LXXXII)–(LXXXV)

- (LXXXII): R = H,
 (LXXXIII): R = Me,
 (LXXXIV): R = CO₂Me,
 (LXXXV): R = CO₂H

Недостатки, отмеченные для полимерно-связанных порфириновых комплексов Co(II), характерны и для фиксированных на полистироле комплексов Pd(0), Pd(II) и Sn(II).



(LXXXVI)



(LXXXVII)

Так, комплекс (LXXXVI) дезактивируется в процессе изомеризации из-за окисления и выщелачивания металла [127, 128, 152]. Первоначально этот катализатор активнее палладия на угле в 30 раз, но после двух циклов их активность выравнивается.

Еще менее успешной была попытка закрепить [Pd(MeCN)Cl₂] на дифенилфосфиновом производном полистирола — активность такого катализатора оказалась во много раз меньшей, чем у растворимого [Pd(PPh₃)Cl₂], и еще больше уменьшалась при повторном введении этого катализатора в цикл [152].

4. Катион-радикальный механизм изомеризации

Известно, что барьер многих перициклических реакций, протекающих с участием катион-радикальных интермедиатов, мал по сравнению с барьером аналогичных превращений между нейтральными молекулами [153, 154]. Применительно к рассматриваемой проблеме катализа изомеризации квадрициклана в норборнадиен этот способ снижения активационного барьера имеет дополнительное преимущество, заключающееся в способности катион-радикала норборнадиена окислять квадрициклан и, следовательно, к включению цепного окислительно-восстановительного механизма [155–160].

Генерирование катион-радикала квадрициклана может быть осуществлено, во-первых, окислением субстрата фотохимически генерируемым окис-

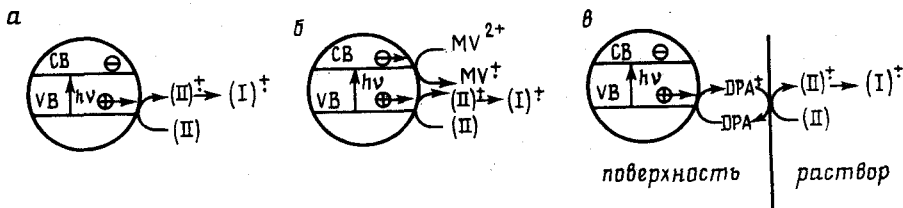
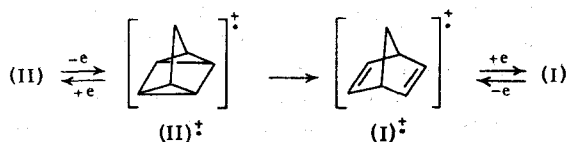


Рис. 2. Схематическое представление катион-радикального механизма изомеризации (II) → (I) на облучаемой поверхности полупроводника. Принятые обозначения: СВ — полоса проводимости, VB — валентная полоса, MV^{2+} — дикатион метилвиологена, DPA — дифениламин

лителем [161—165], во-вторых, окислением его электронно-возбужденными сенсбилизаторами [166, 167] и, наконец, электрохимическим окислением квадрициклана на аноде [168]. В каждом из этих случаев полученный катион-радикал (II)⁺ изомеризуется в соответствующее производное норборнадиена (I)⁺, которое принимает участие в развитии цепного окислительно-восстановительного процесса, поэтому квантовый выход (или выход по току) реакции больше 1 (изомеризация квадрициклана в норборнадиен, катализируемая диметилдиоксираном, также представляет собой цепной процесс [169]).



Икезава и Кутал [161] показали, что облучение полупроводников *n*-типа (CdS, TiO₂, ZnO) в присутствии квадрициклана приводит к образованию норборнадиена ($E_{1/2}^{Ox}(I) = 1,56$; $E_{1/2}^{Ox}(II) = 0,91$ В относительно стандартного каломельного электрода (СКЭ) [162]). Роль окислителя в таких системах выполняют фотогенерируемые дыры, мигрирующие к поверхности полупроводника (рис. 2, а).

Выход норборнадиена обратно пропорционален ширине запрещенной зоны и изменяется в ряду $CdS > TiO_2 > ZnO$. Он может быть увеличен добавлением дикатиона метилвиологена, связывающего фотогенерируемые электроны и удлиняющего тем самым время жизни дыр в валентной полосе (рис. 2, б). Добавление дифениламина (DPA) ($E_{1/2}^{Ox} = 0,83$ В), играющего роль посредника между дырами валентной полосы и молекулами квадрициклана в растворе (рис. 2, в), несколько увеличивает выход норборнадиена. Однако способность DPA^+ димеризоваться в N,N'-дифенилбензидин препятствует проведению циклических процессов (более подходящим посредником может быть три-*n*-толиламин ($E_{1/2}^{Ox} = 0,75$ В)). Хотя предпринятые попытки и привели к увеличению выхода норборнадиена, все же он остается мал (6—10%).

Данные о зависимости скорости изомеризации квадрициклана от наличия в системе кислорода, полученные Драпером и Де Майо [170], отличаются от опубликованных Куталом [169]. Ими было найдено, что при использовании оксида цинка скорость образования норборнадиена увеличивается в присутствии кислорода, что обусловлено возрастанием времени жизни фотоиндуцируемой дыры из-за связывания электрона в супероксидный анион-радикал [171]. При использовании CdS и TiO₂ наблюдается обратный эффект [161, 170, 172, 173]. Это может быть связано с включением доминирующих конкурентных процессов восстановления

Таблица 11

Квантовые выходы изомеризации замещенных квадрицикланов
в присутствии (I) PdCl_2 (растворитель — CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{обл}} = 405 \text{ нм}$)

Соединение	$E_{1/2}^{\text{Ок}}, \text{В (отн. СКЭ)}$	Φ
Квадрициклан	0,91	230
2-Карбометоксиквадрициклан	1,2	3,0
2,3-Дикарбометоксиквадрициклан	1,64	0,06

Таблица 12

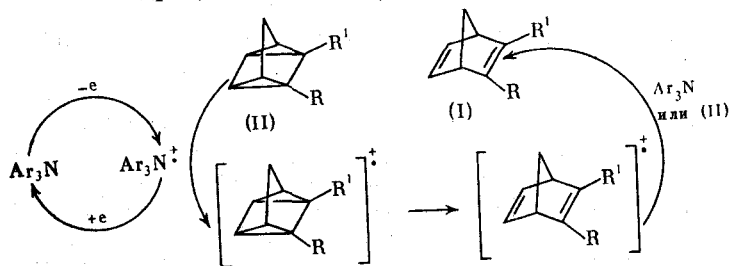
Электрохимическое превращение (II) \rightarrow (I)
(растворитель — CH_2Cl_2)

Количество пропущенного через раствор электричества, $\Phi \cdot 10^5$	Количество (II) до электролиза, моль $\cdot 10^3$	Количество полученного (I), моль $\cdot 10^3$	Выход по току	Количество (I) + (II) после электролиза
2,1	0,97	0,16	7,6	1,02 ($\pm 1,8\%$)
2,1	0,97	0,14	6,7	0,94 ($\pm 0,7\%$)
0,89	0,42	0,056	6,3	—
4,1	1,52	0,45	11	1,83 ($\pm 1,5\%$)

катион-радикала супероксидным анионом, блокирования поверхности полупроводника, а также донирования электрона на фотоиндуцируемую дыру хемосорбированным кислородом. Было также обнаружено темновое образование норборнадиена (до 30%) в присутствии CdS .

Роль окислителя могут выполнять возбужденные при облучении молекулы дихлорнорборнадиенпалладия. Облучение комплексов (I) PdCl_2 в присутствии квадрициклана приводит к изомеризации последнего в норборнадиен с выходом, превышающим 85% [167, 168, 174]. Квантовый выход процесса обратно пропорционален величине полуволны окисления напряженного углеводорода и достигает для незамещенного квадрициклана нескольких сотен единиц (табл. 11), что явно свидетельствует в пользу цепного механизма окисления—восстановления. Для органических сенсibilизаторов квантовый выход меньше 1 [88, 89, 158, 166, 175—177].

В рассмотренных выше процессах изомеризации требуется подготовительная стадия — получение активной формы катализатора. Более удобным является прямое генерирование катион-радикалов (II)⁺ анодным окислением. Полученные Куталом и соавт. [168] результаты (табл. 12) показывают, что 1) процесс электролиза достаточно пригоден для получения норборнадиена, 2) реакция представляет собой каталитический процесс, 3) выход по току увеличивается с ростом концентрации квадрициклана и 4) превращение протекает достаточно селективно. Недостатком метода является загрязнение анода полимерной пленкой, препятствующей дальнейшей реакции. Это можно устранить использованием посредника — триариламина, который первым окисляется на аноде и затем вступает в реакцию с квадрицикланом [178, 179].



Лучшие результаты были получены для незамещенного квадрициклана (II) в присутствии гексахлорантимоната три-*n*-бромфенилammония ($E_{1/2}^{Ox} = 1,05$ В). Введение заместителей в молекулу квадрициклана и использование солей $(n-C_6H_4Br)_3N^+GaCl_4^-$ и $Ph_3P^+MeX^-$ ($X = SbCl_6, GaCl_4$) значительно увеличивает время изомеризации и уменьшает выход продукта [180].

5. Сравнительная характеристика катализаторов

Анализ литературных данных об эффективности катализаторов изомеризации квадрициклана в норборнадиен приводит к выводу, что наиболее перспективными являются плоскоквадратные комплексы двухвалентного кобальта. Их активность в условиях как гомо-, так и гетерогенного катализа обычно сравнима с активностью соединений других переходных металлов, а в ряде случаев заметно превышает ее. Кроме того, при использовании Co(II)-катализаторов практически во всех случаях отсутствуют побочные реакции в отличие от катализа соединениями кобальта(III).

К недостаткам такого типа катализаторов следует отнести легкость протекания окислительного процесса $Co(II) \rightarrow Co(III)$ и уменьшение эффективности Co(II) по отношению к квадрицикланам, замещенным электроноакцепторными группами. Этих недостатков лишено карбоксильное производное (LXXXV) на неорганических носителях (активированный уголь, оксид алюминия). Несомненным преимуществом катализаторов (LXXXV) является возможность регенерации их сравнительно простыми способами.

Весьма привлекательными каталитическими свойствами обладают оксиды металлов, однако пока отсутствуют данные о возможности реализации циклических процессов с их помощью.

Электрохимическое окисление квадрицикланов представляет собой достаточно удобный способ ускорения изомеризации квадрицикланов в соответствующие норборнадиены. Некоторые из таких систем, по мнению авторов [178, 179], практически пригодны для использования в реальных условиях. Тем не менее отметим, что пока не найдено условий количественного получения норборнадиенов таким способом.

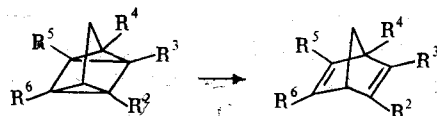
V. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Как отмечалось в разделе II, величина теплового эффекта изомеризации квадрициклана в норборнадиен удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фотохромным материалам, способным аккумулировать солнечную энергию: она составляет $\sim 10^3$ кДж/кг. Введение заместителей, улучшая спектральные характеристики норборнадиена, приводит к увеличению молекулярной массы и, следовательно, ухудшает энергетические параметры системы.

Количество энергии, запасаемой при фотохимической изомеризации норборнадиенов в соответствующие квадрицикланы, определено как косвенно (по разности теплот гидрирования [181—183] и сжигания [184] обоих изомеров), так и прямыми методами (дифференциальной сканирующей калориметрией [185], измерением энтальпии изомеризации квадрицикланов под действием гомо- и гетерогенных катализаторов [26, 44, 118, 150] и методом фотокалориметрии). Метод фотокалориметрии заключается в измерении поглощаемой системой энергии при проведении фотореакции непосредственно в калориметре [186]. Полученные данные представлены в табл. 13.

Найденные экспериментально величины теплот изомеризации квадрициклана (ΔH) практически не зависят от используемого метода, за исключением двух случаев [184, 186]. Низкое значение $\Delta H = 59 \pm$

Величины теплот изомеризации процесса



R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	ΔH, кДж/моль	Ссылки
H	H	H	H	H	96 *	
H	H	H	CONHPh	CO ₂ H	59±4	[44, 118]
H	H	H	CONHC ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	CO ₂ H	60±4	[44]
H	H	H	CONHC ₆ H ₄ Me- <i>n</i>	CO ₂ H	60±5	[44]
H	H	H	CONHC ₆ H ₄ OMe- <i>n</i>	CO ₂ H	59±4	[44]
H	H	H	CONHMe	CO ₂ H	52±4	[44]
H	H	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	105,4±14,6	[186]
H	H	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	77,1±1	[185]
H	H	H	CN	CN	92,0±9,6	[186]
Me	Me	Me	CN	CN	88,0±8,0	[151, 186]
Me	Me	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	80	[51]
Me	Me	H	CN	CN	88	[51]
Me	Me	H	CN	CN	92	[51]

* Приведено среднее значение. Величины, измеренные различными методами, составляют (в кДж/моль): 100 [181], 91,42 [182], 91,63 [183], 41,64 [184], 88,7±0,8 [185], 110±1, 113±1 [26], 92±4 [185], 59±4 [186], 81±1 [118].

± 4 кДж/моль, полученное методом фотокалориметрии [186], объясняется взаимодействием норборнадиена и квадрициклана с сенсбилизатором (ацетофенон).

Сравнение тепловых эффектов перегруппировок замещенных квадрицикланов показывает, что введение метильных, циано- и карбометокси- групп практически не влияет на величину ΔH, в то время как карбоксильные и карбоксамидные группы уменьшают ее на ~20 кДж/моль.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическая ценность системы норборнадиен (I) ⇌ квадрициклан (II), если она характеризуется хорошими значениями λ_{гр} и Φ, несомненна. Имеются сведения [51] о проведении в Японии технических разработок с целью создания малогабаритных экспериментальных установок, работающих на норборнадиене, для обогрева зданий, садовых домиков, теплиц и генерации электрической энергии.

Однако на пути крупномасштабного использования тепловой энергии, выделяющейся при каталитическом превращении квадрициклана в норборнадиен, имеются определенные препятствия, в частности, экономического характера. На рис. 3 изображена рабочая схема устройства для поглощения солнечной энергии с последующим производством пара низкого давления [12, 13, 187]: норборнадиен, хранящийся в танке 1, прокачивается насосом 2 под давлением несколько выше атмосферного через плоский коллектор 3 (возможно, с иммобилизованным сенсбилизатором). Получаемый при фотореакции квадрициклан хранится в танке 4, откуда он может поступать под необходимым давлением (насос 5) в теплообменник 6. Последний необходим лишь в том случае, если обратная реакция (II) → (I) осуществляется термически (например, при подогреве квадрициклана до 140° С). Выделяющееся тепло используется для получения пара низкого давления (или горячей воды) в реакторе-бойлере 7, который снабжен

Стоимость установки, приведенной на рис. 3, мощностью 100 кВт
(в ценах 1981 г.) [187]

Оборудование	Размеры	Стоимость, в долларах
Коллектор 3	Площадь 116 000 м ² , толщина 2 см	2 320 000
Танки хранения 1 и 4	120 м ³ (каждый)	60 000
Теплообменник 6	Длина 102 м	2 500
Реактор-бойлер 7	27 труб длиной 4,7 м каждая	15 000
Насосы 2 и 5	—	4 000
	Всего	2 410 000

иммобилизованным катализатором 8 для осуществления превращения (II) → (I).

Используемый в таком устройстве норборнадиен должен быть устойчив, чтобы можно было реализовать значительное число циклов (I) ⇌ (II). Оптимальным считается значение 1440 циклов (что соответствует регенерации норборнадиена на 99,99% в каждом цикле и суммарной степени выцветания исходного материала 25%), при этом стоимость норборнадиена не должна превышать 0,003 долларов за грамм по оценкам 1979 г. [188]. Отметим, что в свете изложенных данных [51, 55], требуемая цикличность не выглядит нереальной, так же как и удешевление производства замещенных норборнадиенов (табл. 14).

Учитывая, что стоимость пара, получаемого на такой установке, существенно выше (приблизительно в 50 раз) стоимости пара, производимого альтернативными методами, главным направлением усилий в настоящее время остается создание менее мощных, малогабаритных установок.

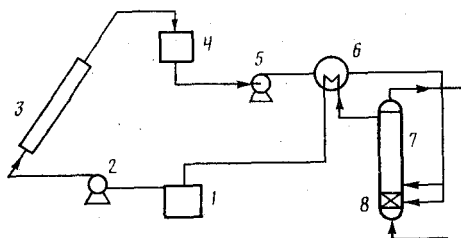


Рис. 3. Рабочая схема устройства для поглощения солнечной энергии и производства пара низкого давления (горячей воды): 1, 4 — танки хранения; 2, 5 — насосы; 3 — коллектор; 6 — теплообменник; 7 — реактор-бойлер; 8 — иммобилизованный катализатор

ЛИТЕРАТУРА

1. Бринкворт Б. Дж. Солнечная энергия для человека. М.: Мир, 1976. 282 с.
2. Фотокаталитические преобразования солнечной энергии/Под ред. К. И. Замаева. Новосибирск: Наука, 1985. 440 с.
3. Claessen S., Engstrom W. Solar Energy — Photochemical Conversion and Storage. Stockholm: Lyeber Tryck, 1977. 238 p.
4. Bolton J. R., Archer M. D. // Intersol' 85: Proc. 9th Bien. Congr. Intern. Sol. Energy Soc., Montreal, 1985. V. 3. New York etc., 1986. P. 1843.
5. Solar Power and Fuels / Ed. J. R. Bolton. N. Y.; L.: Acad. Press, 1977. 254 p.
6. Clark W. D. K., Eckert J. A. // Solar Energy. V. 17. P. 147.
7. Archer M. D. // Photochemistry. Spec. Per. Report. V. 8. L.: Burlington, 1977. P. 569.
8. Хум О. Фотосинтез. М.: Мир, 1972. 314 с.
9. Harriman A. // J. Photochem. 1984. V. 25. P. 33.
10. Photochemistry / Ed. D. Bryce-Smith. L.: Royal Soc. Chem., 1986. V. 17. P. 601.
11. Oncescu T., Ionescu S. G. Conversie Fotochimica si Stocare de Energie Solara. Bucuresti: Acad. Rep. Soc. Rom. 1985. 270 p.
12. Laird T. // Chem. and Ind. 1978. N 6. P. 186.
13. Jones G., Reinhard T. E., Bergmark W. R. // Solar Energy. 1978. V. 20. P. 241.
14. Jones G., Chiang S. H., Xuan P. T. // J. Photochem. 1979. V. 10. P. 1.
15. Kutal C. // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1984. V. 78. P. 186.

16. Yoshida Y., Miki S., Hijiya T., Asaka Y. // Bull. Soc. chim. belg. 1982. V. 91. P. 469.
17. Calvert J. G. // Introduction to the Utilization of Solar Energy / Ed. A. M. Zarem. N. Y.: McGraw-Hill, 1963. P. 472.
18. Archer M. D. // Solar Energy. 1978. V. 20. P. 167.
19. Scharf H. D., Fleischauer J., Leismann H. et al. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 696.
20. Hammond G. S., Wyatt P., De Boer C. D., Turro N. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2532.
21. Splitter J. S., Calvin M. // J. Org. Chem. 1958. V. 23. P. 651.
22. Schwerzel R. E., Barlett R. J., Kelly J. R. et al. // Poster-Contribution: Abstr. 2nd Conf. on Solar Energy Conversion. Cambridge (England), 1978. P. 137.
23. Omote Y., Imada S., Ayoma H. // Chem. and Ind. 1979. P. 415.
24. Любарская А. Э., Палуи Г. Д., Брень В. А. и др. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 918.
25. Органические фотохромы. / Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1982. 288 с.
26. Wiberg K. B., Connon H. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5411.
27. Hammond G. S., Turro N. J., Fischer A. // Ibid. 1961. V. 83. P. 4674.
28. Dilling W. L. // Chem. Revs. 1966. V. 66. P. 373.
29. Cristoll S. J., Snell R. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1950.
30. Edman J. R. // Ibid. 1966. V. 88. P. 3454.
31. Edman J. R. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2920.
32. Prinzbach H. // Pure Appl. Chem. 1968. V. 16. P. 17.
33. Kaupp G., Prinzbach H. // Helv. chim. acta. 1969. V. 52. P. 956.
34. Kaupp G., Prinzbach H. // Lieb. Ann. Chem. 1969. B. 52. S. 725.
35. Edman J. R., Simmons H. E. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 3808.
36. Toda T., Hasegawa E., Mukai T. et al. // Chem. Lett. 1982. P. 1551.
37. Черношванов В. А., Дубоносоев А. Д., Минкин В. И., Брень В. А. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 443.
38. Suzuki T., Yamashita Y., Mukai T., Miyashi T. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 1405.
39. Mehta G., Padma S., Karra S. R. et al. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1342.
40. Cookson R. C., Hill R. R., Hudec J. // J. Chem. Soc. 1964. P. 3043.
41. Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 5294.
42. Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y. // Chem. Lett. 1981. P. 839.
43. Maruyama K., Tamiaki H. // Ibid. 1982. P. 1699.
44. Maruyama K., Tamiaki H., Yanai T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 781.
45. Maruyama K., Tamiaki H., Kawabata S. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4742.
46. Tamiaki H., Maruyama K. // Chem. Lett. 1988. P. 1875.
47. Yamashita Y., Hanaoka T., Takeda Y., Mukai T. // Ibid. 1986. P. 1279.
48. Yamashita Y., Hanaoka T., Takeda Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 2451.
49. Коблик А. В., Мурадян Л. А., Дубоносоев А. Д., Золотовскова Г. П. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. № 3. С. 307.
50. Yoshida Z. // Nat. Meet. Chem. Soc. Jap. 1981. P. 848.
51. Yoshida Z. // J. Photochem. 1985. V. 29. P. 27.
52. Hoffmann R. // Accounts Chem. Res. 1971. V. 4. P. 1.
53. Paddon-Row M. N., Jordan K. D. // Modern Models of Bonding and Delocalization. New York; Weinheim: VCH Publ., 1988. P. 115.
54. Hirao K., Ando A., Hamada T., Yonemitsu O. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 300.
55. Miki S., Asako Y., Yoshida Z. // Chem. Lett. 1987. P. 195.
56. Hirao K., Yamashita A. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 36. P. 293.
57. Juris A., Sandrini D., Rancati E. // Chim. Ind. 1980. V. 62. P. 837.
58. Trecher D. J., Foote R. S., Henry J. P., McKeon J. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3021.
59. Schwendiman D. P., Kutal C. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 719.
60. Kutal C., Schwendiman D. P., Gruttsch P. // Solar Energy. 1977. V. 19. P. 651.
61. Schwendiman D. P., Kutal C. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5677.
62. Kutal C. // Inorg. and Organometal. Photochem. Symp. 1978. P. 158.
63. Borsub N., Chang S., Kutal C. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 538.
64. Sterling R. F., Kutal C. // Ibid. 1980. V. 19. P. 1502.
65. Turro N. J., Cherry W. R., Mirbach M. F., Mirbach M. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7388.
66. Murov S., Hammond G. S. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3797.
67. Barwise A. J. G., Gorman A. A., Leyland R. L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1814.
68. Hautala R. R., Little J., Sweet E. // Solar Energy. 1977. V. 19. P. 503.
69. Philippopoulos C., Marangozis J. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1984. V. 23. P. 458.

70. Taoda H., Hayakawa K., Kawase K. // Solar World Congr. Proc. 8th Bien. Congr. Intern. Solar Energy Soc. 1983. V. 3. P. 2038.
71. Canas L. R., Greenberg D. B. // Solar Energy. 1985. V. 34. P. 93.
72. Taoda H., Hayakawa K., Kawase K. // J. Chem. Eng. Jap. 1987. V. 20. P. 335.
73. Arai T., Wakabayashi T., Sakuragi H., Tokumaru K. // Chem. Lett. 1985. P. 279.
74. Arai T., Oguchi T., Wakabayashi T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 2937.
75. Tinnemans A. H. A., den Ouden B., Bos H. J. T., Mackor A. // Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1985. V. 104. P. 109.
76. Kubota T., Shima K., Sakurai H. // Chem. Lett. 1972. P. 343.
77. Gorman A. A., Leyland R. L. // Tetrahedron Lett. 1972. P. 5345.
78. Gorman A. A., Leyland R. L., Rodgers M. A. J., Smith P. G. // Ibid. 1973. P. 5085.
79. Fehnel E. A., Brokaw E. C. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 578.
80. Grutsch P. A., Kutal C. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6460.
81. Crutsch P. A., Kutal C. // Ibid. 1979. V. 101. P. 4228.
82. Orchard S. W., Kutal C. // Inorg. chim. acta. 1982. V. 64. P. 95.
83. Maruyama K., Terada K., Naruta Y., Yamamoto Y. // Chem. Lett. 1980. P. 1259.
84. Basu A., Saple A. R., Sapre N. Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 1797.
85. Sakaki S., Ohkubo K., Fujiwara H., Ohyoshi A. // J. Mol. Catal. 1982. V. 16. P. 181.
86. Fife D. J., Moore W. M., Morse K. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7077.
87. Kutal C. // Adv. Chem. Ser. 1978. V. 168. P. 158.
88. Crutsch P. A., Kutal C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 893.
89. Grutsch P. A., Kutal C. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3108.
90. Mango D. F., Schachtschneider J. H. // Ibid. 1967. V. 89. P. 2484.
91. Van der Lugt W. T. A. M. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 2281.
92. Mango D. F. // Ibid. 1971. P. 505.
93. Лабунская В. И., Шебадлова А. Д., Хидекель М. Б. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 3.
94. Mango D. F. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. P. 109.
95. Tchougreff A. L., Misurkin J. A. // Chem. Phys. 1989. V. 133. P. 77.
96. Manassen J. // J. Catal. 1970. V. 8. P. 38.
97. Bishop III K. C. // Chem. Revs. 1976. V. 76. P. 461.
98. Dewar M. J. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 209.
99. Cassar L., Halpern J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1082.
100. Noyori R., Umeda J., Kawachi H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 812.
101. Koser G. F., Pappas P. R., Yu. S. M. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 4943.
102. Paquette L. A., Stowell J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 90. P. 2584.
103. Nyholm R. S. // Proc. Chem. Soc. 1961. P. 273.
104. Hogeveen H., Nusse B. J. // Tetrahedron Lett. 1974. P. 159.
105. Byrd J. E., Cassar L., Eaton E. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 40.
106. Hogeveen H., Volger H. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2486.
107. Chen M. J., Feder H. M. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 1864.
108. Maruyama K., Terada K., Yamamoto Y. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 5294.
109. Taylor R. B., Jennings P. W. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 3997.
110. King R. B., Jkai S. // Ibid. 1979. V. 18. P. 949.
111. Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Попова И. О. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 475.
112. Volger H. C., Hogeveen H. // Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1967. V. 86. P. 1066.
113. Hogeveen H., Nusse B. J. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 3667.
114. Schrauzer G. N. // Adv. Catal. Relat. Subjects. 1973. V. 95. P. 7166.
115. Bortolini O., Mennier B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1984. P. 1967.
116. Maruyama K., Tamiaki H. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 602.
117. Yoshida Z. // Heterocycles. 1984. V. 21. P. 331.
118. Maruyama K., Tamiaki H., Kawabata S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1986. P. 543.
119. Antipas A., Gouterman M. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4896.
120. Miki S., Ohno T., Iwasaki H. et al. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3487.
121. Miki S., Maruyama T., Ohno T. // Chem. Lett. 1985. P. 861.
122. Chen M. J., Feder H. M. // J. Catal. 1978. V. 55. P. 105.
123. Wilson H. D., Rinker R. G. // Ibid. 1976. V. 42. P. 268.
124. Wilson H. D., Hildebrand J. E., Rinker R. G. // J. Catal. 1978. V. 55. P. 116.
125. Miki S., Ohno T., Iwasaki H. et al. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 44. P. 55.
126. Patrick T. B., Bechtold D. S. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1935.
127. Landis M. E., Gremard D., Patrick T. B. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 375.
128. Rood J. D. Ch., Klump G. W. // Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1984. V. 103. P. 303.
129. Koser G. F., Faircloth J. N. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 583.
130. Nelsen S. F., Gillespie J. P., Hintz P. J. // Tetrahedron Lett., 1971. P. 2361.
131. Maruyama K., Tamiaki H. // Chem. Lett. 1987. P. 683.

132. Maruyama K., Tamiaki H. // *Ibid.* 1987. P. 485.
133. Maruyama K., Tamiaki H. // *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 3967.
134. Taylor G. N. // *Chem. Phys. Lett.* 1971. V. 10. P. 355.
135. Morrill T. C., Greenwald B. E. // *J. Org. Chem.* 1971. V. 36. P. 2769.
136. Gristol S. J., Harrington J. K., Morrill T. C. et al. // *Ibid.* 1971. V. 36. P. 2773.
137. Gassman P. G., Johnson T. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 861.
138. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 358 с.
139. Fife D. J., Morse K. W., Moore W. M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7404.
140. Butler D. N., Gupta J. // *Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 415.
141. Заявка 58-21639. Япония // РЖХим. 1985. 14Н136П.
142. Hirao K., Yamashita A., Yonemitsu O. // *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. P. 4109.
143. Tanaka K., Ozaki A. // *J. Catal.* 1967. V. 8. P. 1.
144. Tanabe K., Ishiya C., Matsuzaki J. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1972. V. 45. P. 47.
145. Gladisz J. A., Fulcher J. G., Boearysly A. B. // *Rev. Soc. Quim. Mexico*, 1983. V. 27. P. 146; РЖХим. 1984. 21Б4164.
146. Заявка 60-202831. Япония // РЖХим. 1987. 7Н90П.
147. Заявка 60-202832. Япония // РЖХим. 1987. 7Н91П.
148. King R. B., Sweet E. M. // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. P. 385.
149. Miki S., Asako Y., Morimoto M. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1988 V. 61. P. 973.
150. Miki S., Maruyama T., Okno T. et al. // *Chem. Lett.* 1988. P. 861.
151. Card R. J., Neckers D. C. // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 2958.
152. King R. B., Hanes R. M. // *Ibid.* 1979. V. 44. P. 1092.
153. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
154. Bauld N. L., Bellville D. J., Harirchian B. // *Account Chem. Res.* 1987. V. 20. P. 371.
155. Haselbach E., Bally T., Lanyiova Z. // *Helv. chim. acta.* 1979. V. 62. P. 577.
156. Haselbach E., Bally T., Lanyiova Z. et al. // *Ibid.* 1979. V. 62. P. 583.
157. Roth H. D., Schilling M. L. M., Jones II G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 1246.
158. Roth H. D., Schilling M. L. M. // *Ibid.* 1981. V. 103. P. 7210.
159. Raghavachari K., Haddon R. C., Roth H. D. // *Ibid.* 1983. V. 105. P. 3110.
160. Gassman R. G., Yamaguchi R. // *Tetrahedron Lett.* 1983. P. 1113.
161. Ikezawa H., Kutal C. // *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 3299.
162. Gassman P. G., Yamaguchi R., Koser G. F. // *Ibid.* 1978. V. 43. P. 4392.
163. El-Ekabi H., de Mayo P. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 4075.
164. Gassman P. G., Olsson K. D. // *Tetrahedron Lett.* 1983. P. 19.
165. Martin H.-D., Heller C., Haselbach E. et al. // *Helv. chim. acta.* 1974. V. 57. P. 465.
166. Jones II G., Chiang S.-H., Becker W. G. et al. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 2805.
167. Borsub N., Kutal C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 4826.
168. Yasufuku K., Takahashi K., Kutal C. // *Tetrahedron Lett.* 1984. P. 4893.
169. Murray R. W., Pillay M. K. // *Ibid.* 1988. V. 29. P. 15.
170. Draper A. M., de Mayo P. // *Ibid.* 1986. V. 27. P. 6157.
171. Habour J. R., Hair M. L. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 1791.
172. El-Ekabi H., de Mayo P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 1231.
173. El-Ekabi H., de Mayo P. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 5815.
174. Kelley C. K., Kutal C. // *Organometallics.* 1985. V. 4. P. 1351.
175. Kobayashi T., Kodama M., Ito S. // *Tetrahedron Lett.* 1975. P. 655.
176. Nishino H., Toki S., Takamuku S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. S. 5030.
177. Jones II G., Becker W. G. // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 85. P. 271.
178. Gassman P. G., Herschberger J. W. // *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 1337.
179. Pat. 4582578. USA.
180. Hoffman R. W., Barth W. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. P. 345.
181. Turner R. B., Goebel P., Mallon B. J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 4315.
182. Steele W. V. // *J. Chem. Therm.* 1978. V. 10. P. 919.
183. Rogers D. W., Choi L. S., Girellini R. S. et al. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 1810.
184. Hall H. K., Smith C. D., Baldt J. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 3197.
185. Kabakoff D. S., Bunzli J.-C. G., Oth J. F. et al. // *Ibid.* 1975. V. 97. P. 1510.
186. Harel Y., Adamson A. W., Kutal C. et al. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 901.
187. Philippopoulos C., Economou D., Economou C. et al. // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983. V. 22. P. 627.
188. Samuel O., Moradpour A., Kagan H. B. // *Solar Energy.* 1979. V. 23. P. 543.

УДК 661.491

© 1991 г.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА*Бисленко В. Н., Берлин А. А.*

Проведен анализ литературных данных по кинетике и механизму окисления органических соединений различной природы пероксидом водорода в водной среде. Описана обобщенная кинетическая схема радикально-цепного распада пероксида водорода в присутствии органических веществ, для которой методом квазистационарных концентраций и в длинноцепном приближении найдено уравнение скорости процесса. Путем его анализа с учетом природы органического соединения получены частные выражения для скорости окисления пероксидом водорода различных органических веществ.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	949
II. Иницирование окисления кислородсодержащих органических веществ пероксидом водорода	950
III. Взаимодействие гидроксорадикалов с органическими веществами	954
IV. Реакция индуцированного распада пероксида водорода в присутствии алифатических кислородсодержащих соединений	959
V. Окисление фенольных соединений пероксидом водорода	963
VI. Анализ кинетической схемы радикально-цепного окисления фенольных соединений пероксидом водорода	973

I. ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода как доступный и эффективный окислитель находит широкое применение в качестве отбеливающего реагента в текстильной [1], целлюлозно-бумажной промышленности [2] и других отраслях [3—5]. Разбавленные растворы пероксида водорода используются в медицине как антисептик и дезинфицирующее вещество [6, 7]. Кроме того, H_2O_2 находит применение при получении органических пероксидов [8], очистке сточных вод от веществ, окисляющихся в мягких условиях, например фенолов [9], и при делигнификации древесины [10].

Пероксид водорода является компонентом окислительно-восстановительных систем, являющихся источниками свободных радикалов при иницировании свободнорадикальных процессов [11].

Широкое применение пероксид водорода нашел в качестве инициатора процессов радикальной полимеризации ненасыщенных мономеров [12], а также их прививки к целлюлозе, ее производным [13] и водорастворимым препаратам лигнина [14]. Эффективность привитой полимеризации, степень прививки в значительной степени определяются стадией иницирования, которая, по существу, представляет собой реакцию пероксида водорода и его радикалов с исходным полимером и с его макрорадикалами с последующим взаимодействием получаемых радикалов с мономером.

Распад на радикалы пероксида водорода, образующегося при окислении кислородом некоторых кислородсодержащих органических соединений