

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ 1991

ТОМ 60

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

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 внутримолекулярных взаимопревращений в системах норборнадиен—квадрициклан и их производных. Подробно рассмотрены и классифицированы механизмы прямой фотопреакции и обратного термического процесса в зависимости от природы заместителей в карбоциклах, типа сенсибилизатора 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 фотопреакции, 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 экзомном 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 аккумулирования 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 запасание 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 фотопереакции (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^\pm) 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.

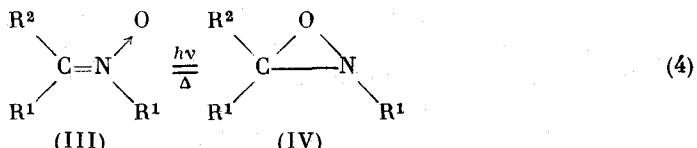
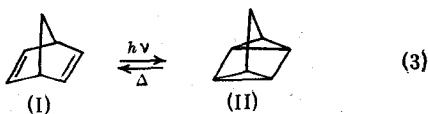
5. Вещества А и В должны быть достаточно дешевыми, доступными, нетоксичными, невзрывоопасными, негорючими и химически устойчивыми по отношению к атмосферной влаге и воздуху.

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

$$\eta_{\theta} = \frac{\Delta H \Phi}{E_{hv}} \frac{\int_0^{\lambda_{rp}} I_{\lambda} (\lambda/\lambda_{rp}) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda} \eta_{abs} 100, \quad (2)$$

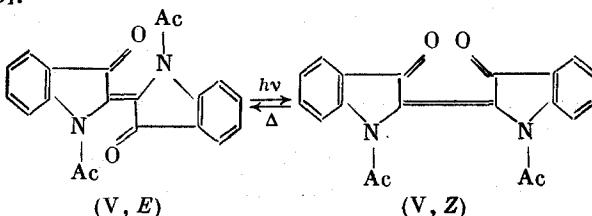
где η_φ — энергетическая эффективность фотохрома; ΔH — разность энталпий исходного вещества А и фотоформы В; Φ — квантовый выход фото реакции (1); E_{hv} — энергия фотонов (на один Эйнштейн) поглощаемого света (для λ_{\max} вещества А); $\lambda_{\text{гр}}$ — длиноволновая граница поглощения вещества 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 А \rightleftharpoons В относятся следующие:

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

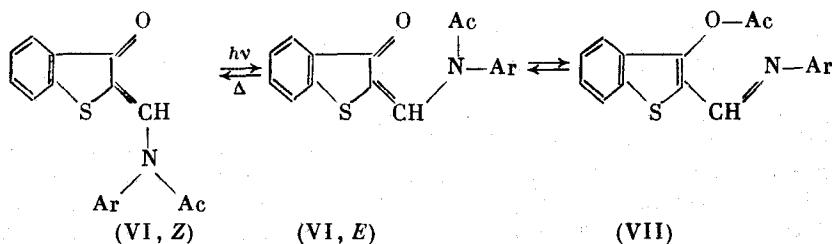


$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar.}$

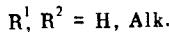
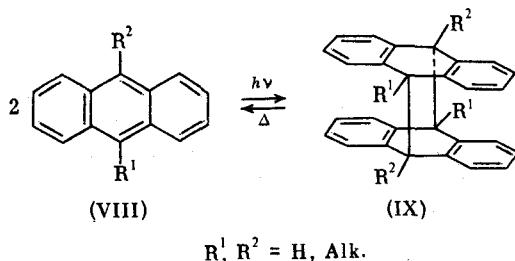
2) геометрическая (Z) \rightleftharpoons (E)-изомеризация, например, производных индиго [22, 23]:



3) геометрическая изомеризация с последующей внутримолекулярной перегруппировкой, как в случае N-ацилированных аминовинилкетонов 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 аккумулированию световой энергии. Примером может служить превращение нитрозилхлорида:



И хотя нитрозилхлорид обладает оптимальными спектральными данными ($\lambda_{\text{тр}} = 600$ нм), а квантовый выход фотопроцесса 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 длины волновой границы спектра поглощения $\lambda_{\text{тр}}$, увеличение квантового выхода Φ фотопроцесса $A \rightarrow B$, увеличение теплового эффекта ΔH темновой реакции, подбор эффективного 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 фотоинициируемая валентная изомеризация по типу $(2\pi + 2\pi)$ -циклоприсоединения, в первую очередь, относительно легкодоступных производных норборнадиена (I). Так, главным преимуществом системы норборнадиен — квадрициклен является очень высокий тепловой эффект термически запрещенной $(2\sigma + 2\sigma)$ -реакции фотораспада квадрициклен (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 квадрициклен (3) впервые изучил Хэммонд с сотр. [20, 27]. Запасание энергии в этой фотопроцессе происходит за счет образования метастабильной квадрицикленовой 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_i кДж/моль	Q, %	η_A	η_θ , %	W , мВт/г	Характеристики формы В	
								термоустойчивость *	фотоустойчивость (Фобр)
(I) \rightleftharpoons (II) (сенсибилизатор CuCl)	388	0,4	110(1200)	14	0,015	0,21	1,75	14 ч (140° C)	~0
(V, E) \rightleftharpoons (V, Z)	610	0,2	34(109)	3,5	0,27	0,95	300	200 с (25° C)	0,1
(VI) \rightleftharpoons (VII) (Ar = Ph)	460	0,6	23(79)	6,2	0,09	0,56	230	20–30 сут (25° C)	0
Фотосинтез	700	0,1	467	26	0,36	8 **			

 Δ * Термоустойчивость — период полураспада для реакции $B \rightarrow A$ при указанной температуре.** Теоретическое значение к. п. д.; в реальных системах η_θ составляет примерно 0,1—0,3%.

тохромной системы: 1) прямая реакция может быть сенсибилизирована, 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, фотонхром (I) обладает слишком коротковолновым поглощением (до 300 нм) [28], в отсутствие сенсибилизатора квантовый выход фотопреакции весьма мал, а химическое модифицирование структуры норборнадиена часто приводит к побочным необратимым фотопреакциям.

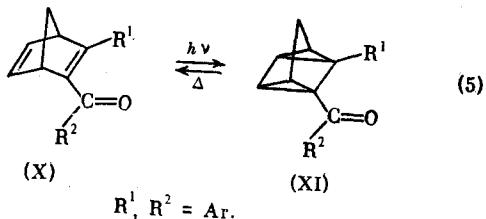
Таким образом, для улучшения характеристик фотопревращения норборнадиен—квадрициклен необходимо, в первую очередь, сместить длинноволновую границу поглощения норборнадиена в длинноволновую область спектра (улучшить $\lambda_{\text{гр}}$ в уравнении (2)) при одновременном увеличении квантового выхода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

Для решения этой задачи в молекулу норборнадиена вводят заместители с различными хромофорными 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.

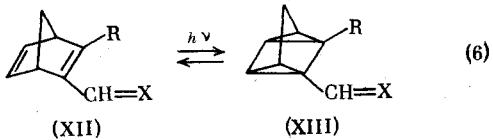
1. Норборнадиены, содержащие заместители при одной из двойных связей $C=C$

Для большинства известных норборнадиенов с простыми акцепторными группами (COOH , COOMe , CN и т. д.) в положениях 2 и 3 $\lambda_{\text{гр}}$ 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 фотопреакции образования квадрицикленов (XI).



Соединения (X) имеют $\lambda_{\text{макс}} = 320 \div 370$ нм (табл. 2), что соответствует $\lambda_{\text{гр}} = 400$ нм, а в случае норборнадиена (X, e) $\lambda_{\text{гр}} = 450$ 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.

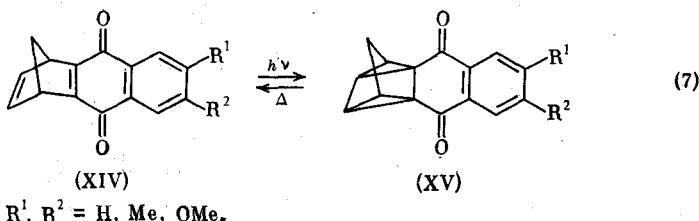
3-Фенилнорборнадиен-2-карбальдегид и его имины (XII) по спектральным характеристикам сходны с соединениями (X) [37].



$$R = A_F; \quad X = O, NAr.$$

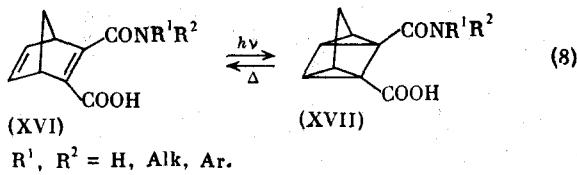
Максимумы поглощения (XII) расположены в области 310—370 нм, край длинноволновой полосы достигает 420 нм (табл. 2). Однако в отличие от норборнадиенов (X) характер фотопреакции иминов (XII) определяется типом растворителя: в неполярных аprotонных растворителях наблюдается лишь изомеризация по связи C=N,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

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



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 $\lambda_{\text{тр}}$ 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-



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), $\lambda_{\text{гр}} \approx 370 \sim 400$ нм, а для норборнадиена (XVI, u) $\lambda_{\text{гр}} = 430$ нм. N-Алкиламиды поглощают в более длинноволновой области, чем N,N-диалкиламиды, 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 $\lambda_{\text{тр}}$ в длинноволновую часть спектра приводит к уменьшению квантового выхода фотопиклизации Φ [45].

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

Таблица 2

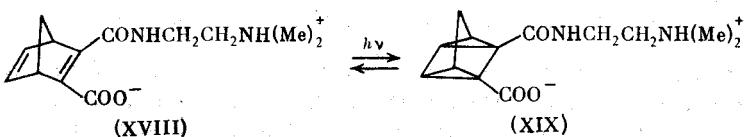
Спектральные характеристики замещенных норборнадиенов и квантовые выходы фотопреакций (5)–(11)

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

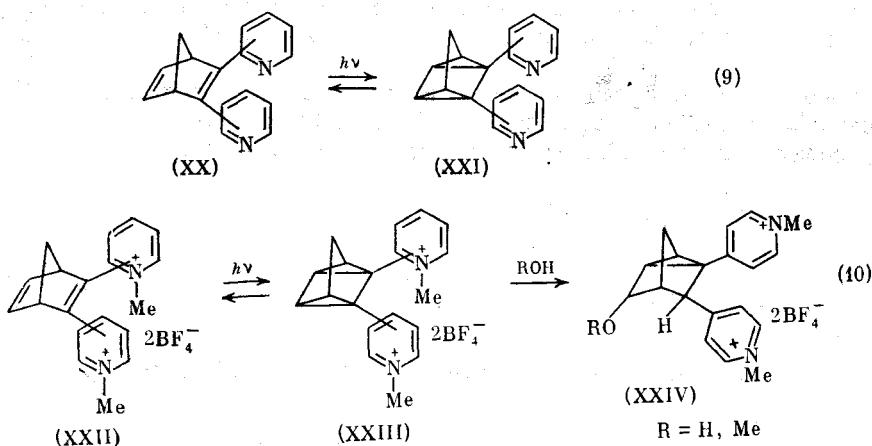
Таблица 2 (продолжение)

Соединение (XXV)	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ нм}$ в CH_2Cl_2	lg ε	$\lambda_{\text{гр.}} \text{ нм}$ (ε=0)	Φ (λ _{обл.} = 546 нм)
<i>a</i>	H	H	495	4,29	580	0,5
<i>b</i>	Me	H	480	4,11	570	0,1
<i>c</i>	Me	Me	470	3,94	550	<0,01

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

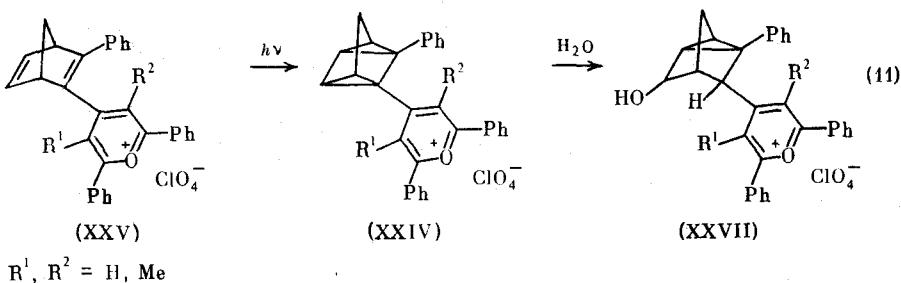


В работах [47—49] описаны норборнадиены, содержащие в качестве заместителей гетероциклы или гетероциклические катионы. Длинноволновое поглощение диизидилнорборнадиенов (XX) [47, 48] достигает $\lambda_{\text{гр.}} \approx 380$ нм, а облучение светом с длиной волны 334 нм приводит к образованию квадрицикланов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



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

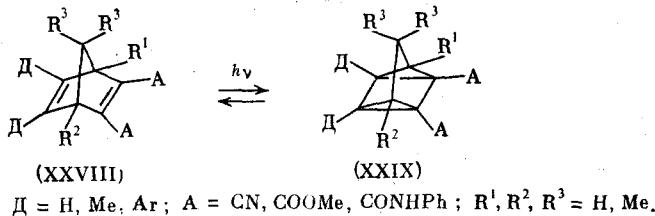
Рекордными значениями $\lambda_{\text{гр.}}$ (от 550 до 580 нм) обладают норборнадиены (XXV), содержащие в положении 2 пирилиевые катионы [49] (см. табл. 2). Фотопревращение (XXV) в соответствующие квадрицикланы быстро и эффективно происходит даже на рассеянном свету, однако реакция весьма чувствительна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



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

Принципиальная возможность увеличения $\lambda_{\text{тр}}$ 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 Δ и A в молекулах (XXVIII) величина $\lambda_{\text{гр}}$ может варьировать от 345 до 558 нм (табл. 3), а квантовый выход соединений (XXIX) остается высоким: 0,26—0,96.



Батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения норборнадиенов (XXVIII) наблюдается [51, 54, 55] при увеличении электронодонорной и электроноакцепторной способности заместителей *D* и *A* (ср. в табл. 3 соединения (XXVIII, *b*) и (XXVIII, *a*); (XXVIII, *g*) и (XXVIII, *e*); (XXVIII, *k*) и (XXVIII, *l*)). Важнейшей особенностью соединений (XXVIII) является то, что в отличие от норборнадиенов, содержащих заместители при одной из двойных связей, увеличение $\lambda_{\text{гр}}$ во многих случаях не сопровождается существенным падением квантового выхода фотопреакции (XXVIII) \rightarrow (XXIX). Квадрицикланы (XXIX) образуются количественно даже в присутствии кислорода в растворах. Наиболее пригодным для аккумулирования СЭ, по мнению авторов [54], является норборнадиен (XXVIII, *l*), для которого $\lambda_{\text{гр}} = 558 \text{ нм}$, $\Phi = 0,75$.

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

Таблица 3

Спектральные характеристики донорно-акцепторных норборнадиенов
 $\lambda_{\text{в}}$
 и квантовые выходы фотопреакции (XXVIII) = (XXIX)

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

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

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

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

3. Комплексы норборнадиена с солями переходных металлов

Еще одним способом увеличения $\lambda_{\text{гр}}$ 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 квадрициклен (II) наблюдается лишь для комплексов норборнадиена с солями одновалентной меди. Механизм таких реакций рассматривается в разделе III. Отметим лишь, что величина $\lambda_{\text{гр}}$ для комплексов норборнадиена с CuX (X = Cl, Br, I, OAc) не превышает 360 нм. Основной недостаток данного способа увеличения $\lambda_{\text{гр}}$ 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 $\lambda_{\text{гр}}$ позволяет сделать следующие выводы. Использование комплексов норборнадиена с солями Cu(I) смешает $\lambda_{\text{гр}}$ 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, $\lambda_{\text{гр}}$ 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 фотопреакции Φ при увеличении $\lambda_{\text{гр}}$.

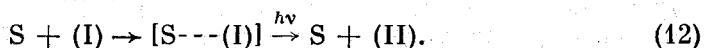
Применение норборнадиенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями при различных двойных связях позволяет

сдвинуть $\lambda_{\text{пр}}$ в еще более длинноволновую область (500—560 нм), причем в этом случае возможно одновременно обеспечить как высокие значения $\lambda_{\text{пр}}$, 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 сенсибилизаторов. Применяются следующие способы сенсибилизации: 1) образование комплексов между соединениями переходных металлов и норборнадиеном, устойчивых в основном электронном состоянии, и 2) взаимодействие сенсибилизатора (S) в электроновозбужденном состоянии с норборнадиеном (I), в результате которого происходит перенос энергии, образование комплексов с переносом заряда или присоединение-элиминирование сенсибилизатора.

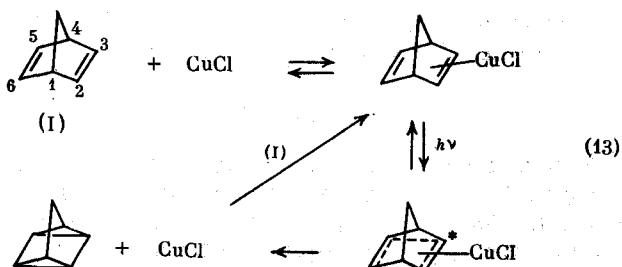
В первом случае фотовозбуждению подвергается предварительно получаемый устойчивый комплекс



К соединению переходного металла S, используемого в качестве сенсибилизатора, 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 $(\text{II}) \rightarrow (I)$, 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 достаточне 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 $\lambda_{\text{пр}} = 350$ 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 $[(I)-\cdots\text{CuCl}]$ вызывает ослабление связывания

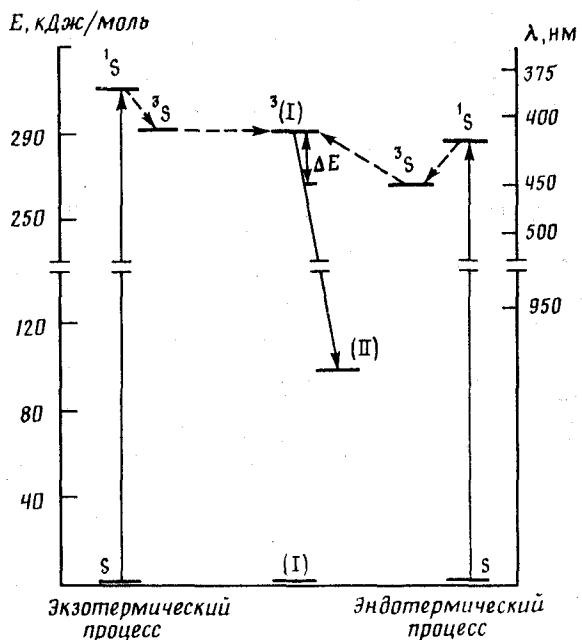
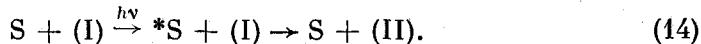


Рис. 1. Энергетические уровни норборнадиена (I) и сенсибилизаторов (S)

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 квадрициклен достаточно каталитических количеств $CuCl$. По аналогичному механизму идет образование квадрициклона 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 $\lambda_{gr} \approx 370$ нм.

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



Такой сенсибилизатор, 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 $*S$ 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 квадрициклен происходит в триплетном состоянии [65, 66], наибольшую эффективность фотореакции $(I) \rightarrow (II)$ следует ожидать при триплетной сенсибилизации, которая состоит из следующих этапов [67]:

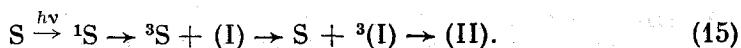


Таблица 4

Квантовые выходы сенсибилизированной фотопреакции (I) → (II)

Сенсибилизатор	E_T , кДж/моль	$\lambda_{\text{обл}}$, 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-Нафтальдегид	251,0	313	0,06
2-Ацетонафтон	246,9	313	0,05
Замещенные акридины			
(XXXI, <i>a</i>)	250	366	0,4 *
(XXXI, <i>b</i>)	260	366	0,75 *
(XXXI, <i>c</i>)	260	366	0,5 **
(XXXI, <i>e</i>)	239	366	0,7 ***
(XXXI, <i>d</i>)	240	366	0,4 *

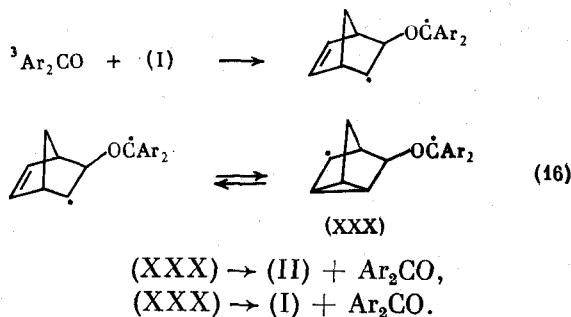
* в ДМФА; ** в толуоле; *** в 1,4-диоксане.

На первом этапе происходит фотовозбуждение сенсибилизатора 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 сенсибилизаторов 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 $\lambda_{\text{тр}} \leqslant 400$ нм. Условию $E_T > 293$ кДж удовлетворяет относительно небольшое количество сенсибилизаторов [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 $\lambda_{\text{тр}}$ составляет 366 и 380 нм соответственно.

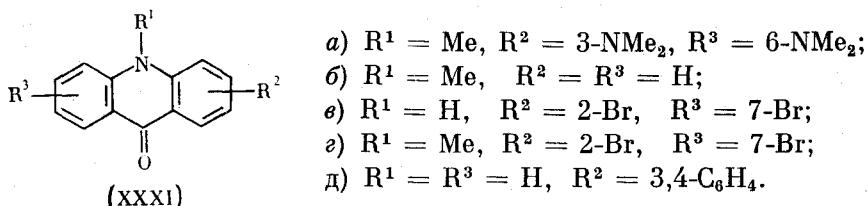
Для сенсибилизаторов с $E_T < 293$ кДж перенос энергии от 3S к норборнадиену неблагоприятен (эндотермический процесс, рис. 1), тем не менее эффективная сенсибилизация реакции (I) → (II) наблюдается и в этом случае, что объясняется либо образованием комплекса $[*S \cdots (I)]$ в возбужденном состоянии [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 электроноакцепторными группами. На основании кинетических данных авторы [74] предполагают, что в этом

случае с механизмом переноса энергии конкурирует следующий процесс:



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

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



Общим недостатком применения карбонилсодержащих соединений для сенсибилизации 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-*трем-бутил-n-крезол* [70, 72].

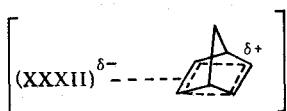
Известны также комплексные соединения одновалентной меди, не образующие комплексы с норборнадиеном в основном состоянии, но эффективно сенсибилизирующие превращения $(\text{I}) \rightarrow (\text{II})$ [80, 81] предположительно эндотермическим путем (рис. 1) через термически активированный перенос энергии от S к (I) [15, 82]. Величина $\lambda_{\text{тр}}$ для $\text{Cu}[\text{PPh}_3\text{Me}]_3\text{BH}_4$, $\text{Cu}[\text{PPh}_3]_2\text{BH}_4$, $\text{Cu}(\text{prophos})\text{BH}_4$ (prophos — 1,3-бис-(дифенилfosфино)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 сенсибилизатора Ph_3PCuXL ($X = \text{Cl}, \text{Br}; L = 2,2'$ -дипиридин, *o*-фенантролин, фталазин, 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 сенсибилизаторов соединений $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{dpk})]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dpk})]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dpk})_3]$ (dpk — ди-2-пиридинилкетон) [84] приводит к смешению $\lambda_{\text{тр}}$ в область 500—600 нм при квантовых выходах в хлористом метилене, равных 0,17; 0,25 и 0,36 соответственно ($\lambda_{\text{обл}} > 320$ нм).

Некоторые сенсибилизаторы 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 $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{AsPh}_3)_3$ 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 $(\text{MePh}_2\text{P})_3\text{CuX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) позволяет достигать максимального квантового выхода $\Phi_{(I) \rightarrow (II)} = 1,0$ 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-пиридинил, phen — 1,10-фенантролин. Однако в этих случаях $\Phi_{(I) \rightarrow (II)}$ 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→НОРБОРНАДИЕН

Необходимым условием создания систем, аккумулирующих световую энергию, является кинетическая устойчивость продукта фотопреакции. Для термического превращения квадрициклоана 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 Шахтшнейдером [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 -орбиталью циклобутанового кольца квадрициклоана и с π -МО двойных связей норборнадиена. Изменение симметрии воз-

Таблица 5

**Катализическая активность плоскоквадратных комплексных соединений
в изомеризации квадрициклона в порборнадиен**

Лиганд	Электронное строение иона металла							
	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸		<i>d</i> ⁹		<i>d</i> ¹⁰
	Mn (II)	Fe (II)	Co (II)	Ni (II)	Pt (II)	Cu (II)	Ag (II)	Zn (II)
Фталоцианин	—	+	+	—	+	—	—	—
Тетрафенилпорфирина			+	+		—	—	—
N,N'-Этиленсалицилиденмин			+	—		—	—	—

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 снижению энергии активации процесса, остающегося запрещенным.

Зависимость катализической 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 катализической 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 квадрициклона согласуются с постадийным механизмом [93, 97, 98]. В зависимости от свойств центрального атома комплексов металлов можно выделить два основных механизма постадийной катализируемой перегруппировки квадрициклона в порборнадиен:

1) механизм окислительного присоединения, включающий внедрение атома металла в напряженную углерод-углеродную связь с образованием металлоцикlobутанового 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»).

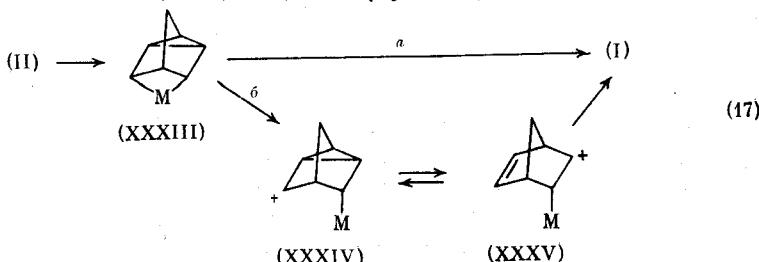


Таблица 6

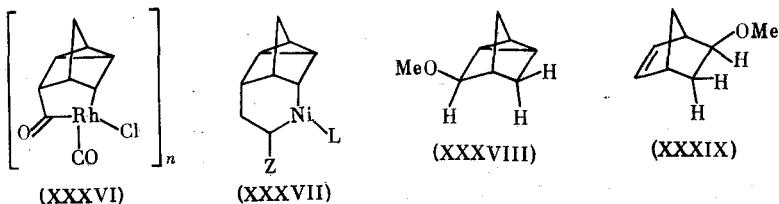
Величины сродства к электрону и энергии промотирования некоторых атомов или ионов

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:
 $nd^{10} \rightarrow nd^{\prime} (n+1) p$ и $nd^8 \rightarrow nd^{\prime} (n+1) p$

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 гетерополитическому разрыву металл-углеродной связи.

Выбор между этими двумя механизмами процесса может быть сделан путем анализа продуктов реакции. В случае изомеризации квадрициклана в норборнадиен, катализируемой $[Rh(CO)_2Cl]_2$, 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 нортирициклона (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-*m*-хлоро-бис-норборнадиендиридом в хлороформе при -26°C период полупревращения составляет 45 мин (без катализатора $t_{1/2}$ (140°C) ≈ 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:



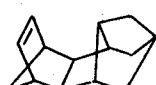
Это кажущееся противоречие было объяснено Тейлором и Дженнингсом [109]. Из данных о положении равновесия при различных температурах следует, что при 40°C оно достаточно сильно смещено влево, поэтому влияние норборнадиена не наблюдается. При понижении температуры равновесная концентрация мономерного комплекса $(\text{I})_2\text{RhCl}$ 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

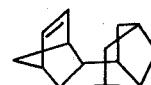
Замещение хлоридного лиганда в $[(\text{I})\text{RhCl}]_2$ на ацетатный приводит к установлению нового равновесия:



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



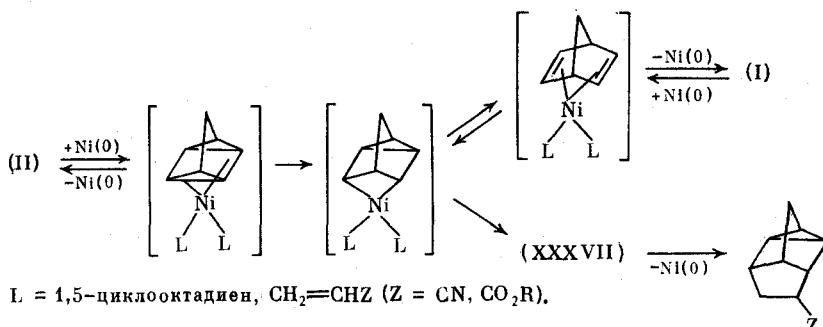
(XL)



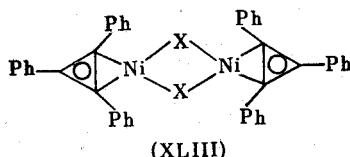
(XLI)

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 квадрициклана \rightarrow норборнадиена [100, 114]:



Активными катализаторами изомеризации (II) → (I) являются производные трифенилциклогепенилникеля ($\text{Ph}_3\text{C}_3\text{Ni}(\text{CO})\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (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.

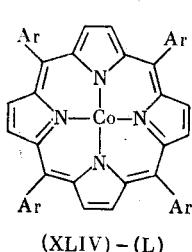
Замена карбонила в (XLII) на лиганды, образующие более прочные связи с атомом металла (ТГФ, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PPh_2Cl_2 , PPh_2Cl , $\text{P}(\text{OPr-}i\text{so})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, py, bipy), а также увеличение соотношения $\text{L} : \text{Ni}$ в молекуле комплексного соединения приводит к уменьшению активности катализатора.

Относительно высокая активность трифенилциклогепенильных комплексов никеля по сравнению с другими производными $\text{Ni}(\text{II})$ (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 $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{Ni}(\text{L})\text{X}$ будет стерически подобным $\text{Ni}(\text{II})$ и электроноподобным $\text{Ni}(0)$ [110].

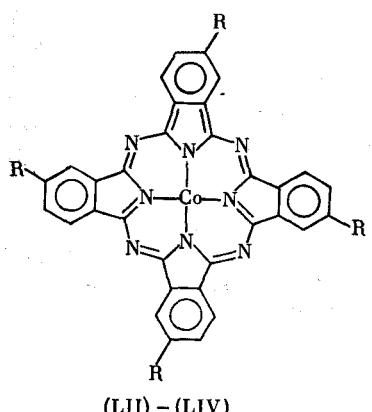
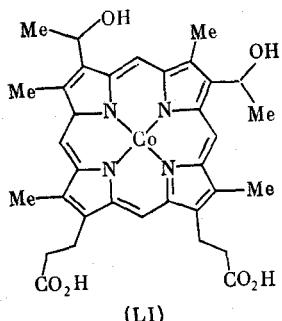
Сравнительно низкая величина энергии промотирования атома палладия (4,23 эВ) позволяет предположить для изомеризации (II) → (I), катализуемой комплексами $\text{Pd}(0)$, механизм окислительного присоединения. Анализ продуктов реакции свидетельствует о сходстве интермедиатов, образующихся под действием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

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

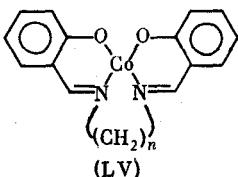
Одними из наиболее изученных и эффективных катализаторов перегруппировки квадрицикланов в норборнадиены являются плоскоквадратные координационно-ненасыщенные комплексы кобальта(II) с порфириновыми (XLIV)–(LI), фталоцианиновыми (LII) – (LIV) и бис-азометиновыми (LV, $n = 2$) лигандами [51, 96] (удлинение 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): $\text{Ar} = n\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4$ (Co-TPP(*n*-Me)),
- (XLVI): $\text{Ar} = o\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4$ (Co-TPP(*o*-Me)),
- (XLVII): $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Co-TMP),
- (XLVIII): $\text{Ar} = n\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Me}$ (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).



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



Катализитический 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 электрононакцепторных 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 порфиринкобальта(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 квадрициклона к гидрофобному окружению активного положения Co(II)-порфириновых катализаторов (табл. 7) [118].

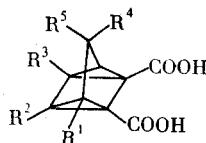
Таблица 7

Константы скорости второго порядка изомеризации квадрицикленов (XVII)

CONR'R ²	<i>k</i> , 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 ₄ H ₉ - <i>транс</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]

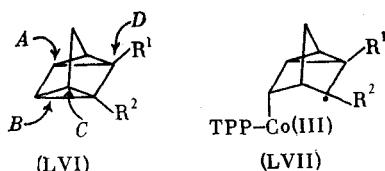
* В ацетоне-*d*₆.

Таблица 8

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

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	<i>k</i> , моль ⁻¹ .с ⁻¹
H	H	H	H	H	4·10
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 квадрициклона родиевыми и никелевыми катализаторами (пути *B*, *C*) [99, 100]:



Способность порфириновых комплексов кобальта(II) катализировать изомеризацию квадрициклона 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).

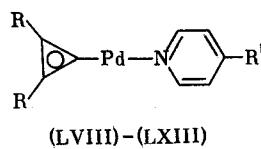
Преимуществом кобальтовых катализаторов является количественное превращение квадрицикланов в норборнадиены как в органических растворителях, так и в воде, но при этом следует учитывать возможность окисления кобальта(II) в кобальт(III), квадратнопирамидальные комплексы которого хотя и более активны [122—124],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

2. Карбокационный 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 карбокационных интермедиатов.

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

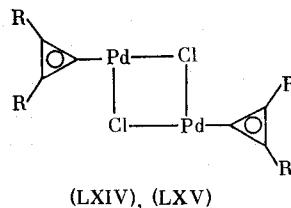
Эффективными катализаторами процесса квадрициклан \rightarrow норборнадиен являются циклопропеновые производные Pd(II) (LVIII)–(LXI) [125].



(LVIII): $R = m\text{pem-C}_4\text{H}_9$, $R' = \text{H}$; (LXI): $R = u\text{zo-C}_3\text{H}_7$, $R' = \text{H}$;

(LIX): $R = m\text{pem-C}_4\text{H}_9$, $R' = \text{Me}$; (LXII): $R = u\text{zo-C}_3\text{H}_7$, $R' = \text{Me}$;

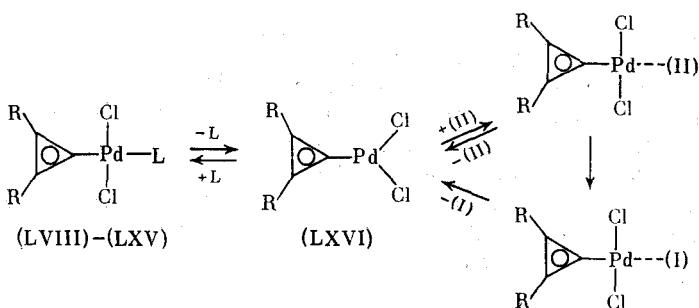
(LX): $R = m\text{pem-C}_4\text{H}_9$, $R' = \text{CN}$; (LXIII): $R = u\text{zo-C}_3\text{H}_7$, $R' = \text{CN}$.



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

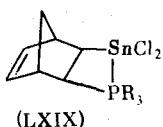
(LXV): $R = u\text{zo-C}_3\text{H}_7$.

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 (LXIII) — (LXII) 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 металлоциклогубутановые 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). Большая, 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 $Me_3P=SnCl_2$ (LXVII) и $Ph_3P=SnCl_2$ (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, ускоряемое $HgCl_2$ [128], протекающее с количественным выходом при 18 — $20^\circ C$. 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, нортрициклона (XXXVIII) и норборнена (XXXIX) сопровождается восстановлением ионов $Ag(I)$, что обусловлено большим значением потенциала ионизации $Ag(I)$ (7,57 эВ) [101, 129], по сравнению с квадрицикланом (7,40 эВ) [134]. Квадрицикланы, имеющие электроноакцепторные заместители, обладают большими значениями потенциала ионизации, что препятствует восстановлению $Ag(I)$.

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

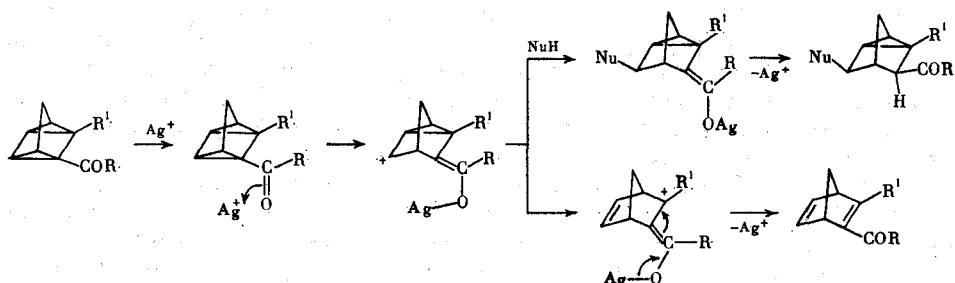
Таблица 9

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

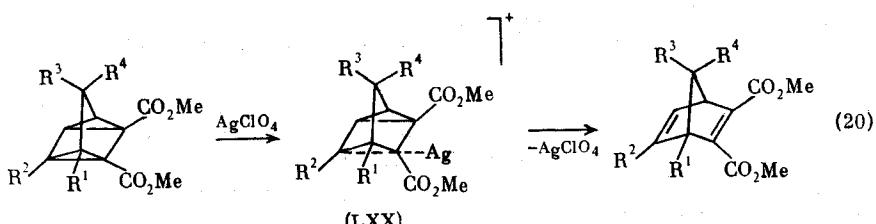
R^1	R^2	R^3	R^4	$k^* \cdot 10^{-5}$, моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при	
				25° C	60° C
H	H	H	H	1	30
Me	H	H	H	1	30
H	Me	H	H	$2,4 \cdot 10^3$	—
H	H	Me	H	1	40
H	H	H	Me	0	1
H	H	Me	Me	0	0,7

* 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 экзо-атаку катализатором положения 2 квадрицикана 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 квадрициклен-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)квадрициклона в соответствующий норборнадиен в присутствии вольфрамового катализатора ($\text{PhWCl}_3 - \text{AlCl}_3$) [137].

3. Гетерогенный катализ

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

применение. Для реализации цикличности процесса запасания-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.

Такими 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 нортициклоана 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 квадрициклоана с поверхностью катализатора.

Способностью эффективно ускорять изомеризацию квадрициклоана 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)

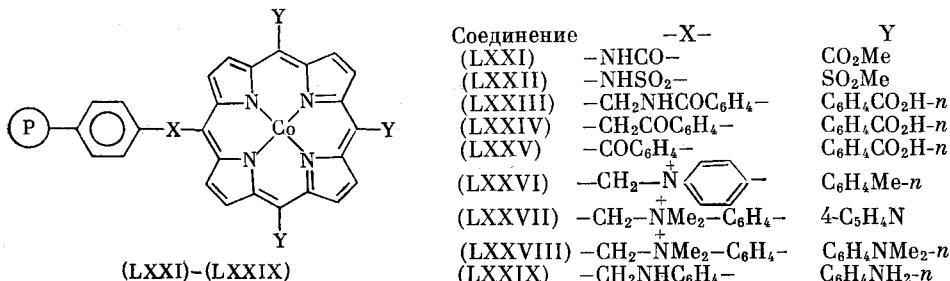
Группа катализаторов	Время прохождения реакции для данной группы катализаторов	Оксид *
I	10 мин	ReO_3 (24,7), MoO_3 (23,4), WO_3 (22,4), As_2O_5 (22,0), Sb_2O_5 (20,9), PtO_2 (19,8), RuO_2 (19,8), TeO_2 (18,9), V_2O_5 (17,6), Nb_2O_5 (17,6)
II	24 ч	Ta_2O_5 (16,5), SiO_2 (16,2), GeO_2 (16,2), SnO_2 (16,2), 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_i).

катализитической 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 комплексообразованием их с полимерно-связанными лигандами.

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

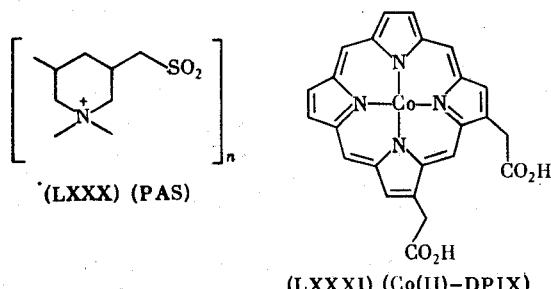


P-полимерная подложка

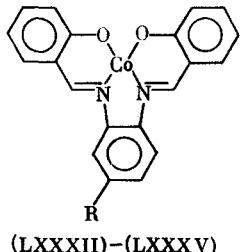
В ходе реакции катализатор постепенно теряет свою активность, что связано с частичным окислением $Co(II)$, а также взаимодействием его с примесями. Обработка использованного катализатора восстановителями повышает его активность. Скорость изомеризации квадрициклона под действием таких катализаторов практически 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 квадрициклона являются плоскоквадратные комплексы $Co(II)$, иммобилизованные на модифицированном полиаминосульфоном (LXXX) оксиде алюминия. Как и в случае иммобилизованных на угле порфирикобальтов



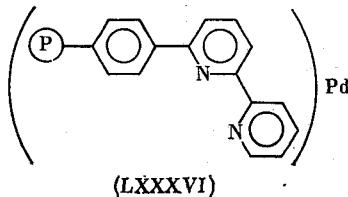
они достаточно эффективны, медленно дезактивируются и легко регенерируются нагреванием в вакууме при 200° С. Однако катализаторы Co(II)-TPPS/PAS/Al₂O₃ и Co(II)-DPIX/PAS/Al₂O₃ мало активны по отношению к замещенным квадрицикланам [149], что связано со стерическим отталкиванием между экваториальными лигандами и полизамещенным производным норприциклона (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.



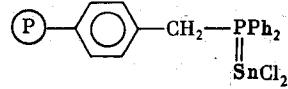
(LXXXII)–(LXXXV)

- (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 квадрициклона 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 квадрициклона может быть осуществлено, во-первых, окислением субстрата фотохимически генерируемым окис-

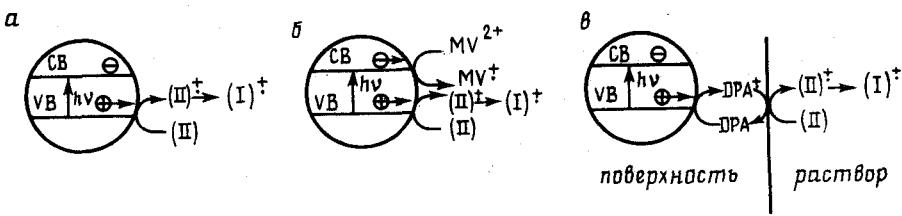
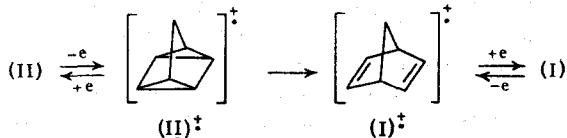


Рис. 2. Схематическое представление катион-радикального механизма изомеризации (II) → (I) на облучаемой поверхности полупроводника. Принятые обозначения: СВ — полоса проводимости, ВВ — валентная полоса, MV²⁺ — дикатион метилвиологена, DPA — дифениламин

лителем [161—165], во-вторых, окислением его электронно-возбужденными сенсибилизаторами [166, 167] и, наконец, электрохимическим окислением квадрициклоана на аноде [168]. В каждом из этих случаев полученный кation-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 квадрициклоана в норборнадиен, катализируемая диметилдиоксиром, также представляет собой цепной процесс [169]).



Икезава и Кутал [161] показали, что облучение полупроводников *n*-типа (CdS, TiO₂, ZnO) в присутствии квадрициклоана приводит к образованию норборнадиена ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}(\text{I}) = 1,56$; $E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}(\text{II}) = 0,91$ 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 > TiO₂ ≥ 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) ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}} = 0,83$ В), играющего роль посредника между дырами валентной полосы и молекулами квадрициклоана 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 ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}} = 0,75$ В)). Хотя предпринятые попытки и привели к увеличению выхода норборнадиена, все же он остается мал (6—10%).

Данные о зависимости скорости изомеризации квадрициклоана 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 , $\lambda_{\text{обн}} = 405 \text{ нм}$)

Соединение	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$, В (отн. СКЭ)	Φ
Квадрициклен	0,91	230
2-Карбометоксиквадрициклен	1,2	3,0
2,3-Дикарбометоксиквадрициклен	1,64	0,06

Таблица 12

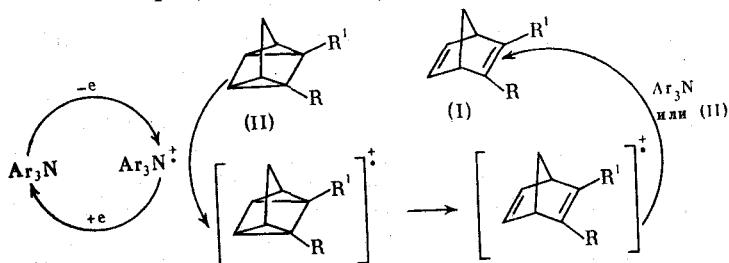
Электрохимическое превращение (II) \rightarrow (I)
(растворитель — CH_2Cl_2)

Количество про- пущенного через раствор электри- чества, $\Phi \cdot 10^5$	Количество (II) до электролиза, моль $\cdot 10^3$	Количество по- лученного (I), моль $\cdot 10^3$	Выход по току	Количество (I) + (II) после электролиза
2,1	0,97	0,46	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 дихлорборнадиенпалладия. Облучение комплексов (I) PdCl_2 в присутствии квадрициклена 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 квадрициклена нескольких сотен единиц (табл. 11), что явно свидетельствует в пользу цепного механизма окисления — восстановления. Для органических сенсибилизаторов 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 квадрициклена 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 квадрицикленом [178, 179].



Лучшие результаты были получены для незамещенного квадрициклона (II) в присутствии гексахлорантимоната три-*n*-бромфениламмония ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{Ox}} = 1,05 \text{ В}$). Введение заместителей в молекулу квадрициклона и использование солей $(n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3\text{N}^+\text{GaCl}_4^-$ и $\text{Ph}_3\overset{+}{\text{P}}\text{MeX}^-(\text{X} = \text{SbCl}_6, \text{GaCl}_4)$ значительно увеличивает время изомеризации и уменьшает выход продукта [180].

5. Сравнительная характеристика катализаторов

Анализ литературных данных об эффективности катализаторов изомеризации квадрициклона 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 $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ и уменьшение эффективности Co(II) по отношению к квадрициклонам, 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 квадрициклонов представляет собой достаточно удобный способ ускорения изомеризации квадрициклонов 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

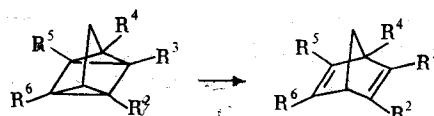
Как отмечалось в разделе II, величина теплового эффекта изомеризации квадрициклона в норборнадиен удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фотохромным материалам, способным аккумулировать солнечную энергию: она составляет $\sim 10^3 \text{ кДж/кг}$. Введение заместителей, улучшающая спектральные характеристики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

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

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

Таблица 13

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-n	CO ₂ H	60±4	[44]
H	H	H	CONHC ₆ H ₄ Me-n	CO ₂ H	60±5	[44]
H	H	H	CONHC ₆ H ₄ OMe-n	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	77,4±1	[186]
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 квадрициклона с сенсибилизатором (ацетофеноном).

Сравнение тепловых эффектов перегруппировок замещенных квадрициклона показывает, что введение метильных, циано- и карбометоксигрупп 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_{рп} 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 квадрициклона 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 сенсибилизатором). Получаемый при фотопреакции 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 квадрициклона до 140° С). Выделяющееся тепло используется для получения пара низкого давления (или горячей воды) в реакторе-бойлере 7, который снабжен

Таблица 14

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.

ЛИТЕРАТУРА

- Бринкворт Б. Дж. Солнечная энергия для человека. М.: Мир, 1976. 282 с.
- Фотокаталитические преобразования солнечной энергии/Под ред. К. И. Замараева. Новосибирск: Наука, 1985. 440 с.
- Claessen S., Engstrom W. Solar Energy — Photochemical Conversion and Storage. Stockholm: Lyebor Tryck, 1977. 238 p.
- 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.
- Solar Power and Fuels / Ed. J. R. Bolton. N. Y.; L.: Acad. Press, 1977. 254 p.
- Clark W. D. K., Eckert J. A. // Solar Energy. V. 17. P. 147.
- Archer M. D. // Photochemistry. Spec. Per. Report. V. 8. L.: Burlington, 1977. P. 569.
- Xum O. Фотосинтез. М.: Мир, 1972. 314 с.
- Harriman A. // J. Photochem. 1984. V. 25. P. 33.
- Photochemistry / Ed. D. Bryce-Smith. L.: Royal Soc. Chem., 1986. V. 17. P. 601.
- Onicescu T., Ionescu S. G. Conversie Fotochimica si Stocare de Energie Solară. Bucuresti: Acad. Rep. Soc. Rom. 1985. 270 p.
- Laird T. // Chem. and Ind. 1978. N 6. P. 186.
- Jones G., Reinhard T. E., Bergmark W. R. // Solar Energy. 1978. V. 20. P. 241.
- Jones G., Chiang S. H., Xuan P. T. // J. Photochem. 1979. V. 10. P. 1.
- Kutal C. // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1984. V. 78. P. 186.

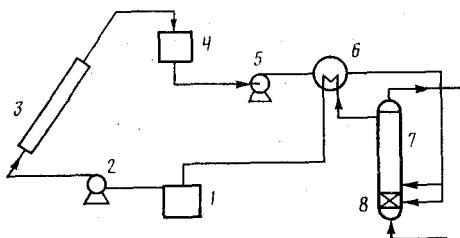


Рис. 3. Рабочая схема устройства для поглощения солнечной энергии и производства пара низкого давления (горячей воды): 1, 4 — танки хранения; 2, 5 — насосы; 3 — коллектор; 6 — теплообменник; 7 — реактор-бойлер; 8 — иммобилизованный катализатор

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. Любанская А. Э., Палуй Г. Д., Бренъ 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. Черноиванов В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И., Бренъ 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., Tamiaka 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., Мурадзян Л. А., Дубоносов А. Д., Золотовская Г. П. // Химия гетероциклических 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. Communns. 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., Sandrin 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., Katal C. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 719.
60. Katal C., Schwendiman D. P., Grutsch P. // Solar Energy. 1977. V. 19. P. 651.
61. Schwendiman D. P., Katal C. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5677.
62. Katal C. // Inorg. and Organometal. Photochem. Symp. 1978. P. 158.
63. Borsub N., Chang S., Katal C. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 538.
64. Sterling R. F., Katal 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. Philipopoulos 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., Katal C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6460.
 81. *Crutsch P. A., Katal C.* // Ibid. 1979. V. 101. P. 4228.
 82. *Orchard S. W., Katal 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. *Katal C.* // Adv. Chem. Ser. 1978. V. 168. P. 158.
 88. *Crutsch P. A., Katal C.* // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. P. 893.
 89. *Grutsch P. A., Katal 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., Шебалдова 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. Communns. 1970. P. 1082.
 100. *Noyori R., Umeda J., Kawauchi 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. Communns. 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 ССР. 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., Gremand 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. V. 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. Griswold 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. Gladysz J. A., Fulcher J. G., Boeckly 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., Минзев 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., Katal 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., Katal C. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4826.
 168. Yasufuku K., Takahashi K., Katal 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. Harbour J. R., Hair M. L. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1791.
 172. El-Ekabi H., de Mayo P. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. P. 1231.
 173. El-Ekabi H., de Mayo P. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5845.
 174. Kelley C. K., Katal 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., Hershberger J. W. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 1337.
 179. Pat. 4582578. USA.
 180. Hoffman R. W., Barth W. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 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., Katal 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.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета

УДК 661.491

© 1991 г.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Кисленко В. Н., Берлин Ад. 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. Инициирование 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 инициировании 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 инициирования, 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