

Норборнадиен–квадрициклан — абиотическая система для аккумулирования солнечной энергии

А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, В.А.Черноиванов

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344090 Ростов-на-Дону, просп. Ставки, 194/2, факс (863)243–4667*

Рассмотрены и систематизированы данные работы по валентной изомеризации норборнадиена и его производных в соответствующие квадрицикланы, опубликованных в 1990–2001 гг. Обсуждена применимость этой реакции для аккумулирования солнечной энергии.

Библиография — 112 ссылок.

Оглавление

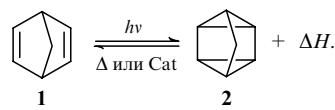
I. Введение	1040
II. Фотосенсибилизация валентной изомеризации норборнадиена в квадрициклан	1041
III. «Донорно-акцепторные» норборнадиены	1043
IV. 2,3-Дизамещенные норборнадиены	1043
V. Полимерно-связанные норборнадиены и сенсибилизаторы	1046
VI. Заключение	1049

I. Введение

С момента опубликования нами обзора¹, в котором система норборнадиен–квадрициклан рассматривалась в качестве перспективного аккумулятора и преобразователя солнечной энергии, прошло около десяти лет, однако интерес к проблеме аккумулирования солнечной энергии по-прежнему не ослабевает. Это обусловлено тем, что до сих пор продолжается практически малоконтролируемое расходование невосполнимых естественных энергетических ресурсов — угля, нефти, природного газа;^{2–4} кроме того, все большую остроту приобретают проблемы, связанные с изменением климата на планете вследствие выброса в атмосферу огромных количеств углекислого газа, а также продуктов неполного сгорания природного топлива.⁵

Диапазон возможных путей утилизации солнечной энергии чрезвычайно широк.^{6,7} Это использование солнечной энергии для проведения различных фотокаталитических процессов,^{8–10} фоторазложение воды и фотолитическое произ-

водство водорода,^{11,12} а также различные фотобиологические процессы, включая искусственный фотосинтез.^{13–15} Альтернативным абиотическим направлением преобразования солнечной энергии является аккумулирование ее в виде энергии напряжения метастабильных фотоиндуцированных изомеров органических соединений. Наиболее перспективна для этих целей система норборнадиен–квадрициклан.^{16,17} Преимущество ее заключается в том, что валентная изомеризация бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена — норборнадиена (НБД, NBD) (**1**) — в тетрацикло[3.2.0.0^{2,7}]гептан — квадрициклан (**Q**) (**2**) — в большой степени соответствует требованиям, предъявляемым к органическим фотохромам — аккумуляторам солнечной энергии.¹



В результате фотоизомеризации НБД образуется метастабильная квадриклиновая структура, содержащая высоконапряженные циклобутановые и два циклопропановых фрагмента. Вследствие этого обратная термическая или катализитическая реакция **2** → **1** характеризуется значительным тепловым эффектом ($\Delta H = -89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) (см.¹⁸), величина которого превосходит значения ΔH для других фотохромных систем. Протекание этой реакции и, соответственно, выделение тепловой энергии обеспечивается с помощью широкого спектра гомо- и гетерогенных катализаторов,^{1,16} однако высокий активационный барьер термического превращения **2** → **1** (даже при 140°C период полураспада квадриклиана **2** составляет 14 ч)¹⁹ обуславливает возможность длительного сохранения запасенной солнечной энергии.

Тем не менее система **1** → **2** имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, длинноволновая граница поглощения незамещенного НБД **1** ($\lambda_{\text{гр}} = 1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) не превышает 300 нм.²⁰ Во-вторых, квантовый выход (Φ) валентной изомеризации **1** → **2** в отсутствие сенсибилизатор-

А.Д.Дубоносов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ ФОХ РГУ. Телефон: (863)243–4777, e-mail: dubon@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: фотохромизм, таутомерия, хемосенсоры.

В.А.Брень. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе того же института. Телефон: (863)243–4777, e-mail: bren@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: таутомерия, фотохромизм, органические хемосенсоры.

В.А.Черноиванов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (863)243–4777.

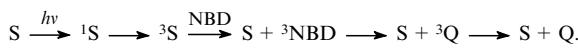
Область научных интересов: органический синтез, молекулярные перегруппировки.

Дата поступления 24 июня 2002 г.

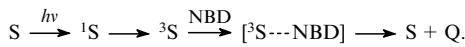
ров составляет ~ 0.05 (см.^{20,21}). Для того чтобы данная система могла использоваться в промышленных масштабах как аккумулятор солнечной энергии, необходима химическая модификация НБД, которая позволила бы сместить значения $\lambda_{\text{тр}}$ в область максимума световой энергии Солнца (400–600 нм) и одновременно увеличить квантовый выход фотоизомеризации. В настоящем обзоре обобщены данные исследований, посвященных решению этой проблемы, которые были выполнены в 1990–2001 гг. Можно выделить следующие принципиальные направления: 1) использование сенсибилизаторов валентной изомеризации **1** → **2**, в том числе химически связанных с молекулой НБД; 2) модификация структуры исходного НБД, способствующая увеличению $\lambda_{\text{тр}}$ и Φ ; 3) применение различных полимерных систем, содержащих НБД (или его производные) в боковой или основной цепи макромолекулы, а также полимерно-связанные сенсибилизаторы.

II. Фотосенсибилизация валентной изомеризации норборнадиена в квадрициклен

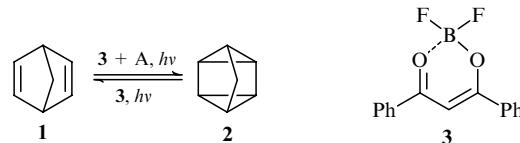
Изомеризация **1** → **2** происходит, как правило, с участием триплетного состояния НБД,^{22–25} поэтому на первом этапе работ для фотосенсибилизации данной реакции использовали в основном различные карбонильные соединения (ацетофеноны, пропиофеноны, бензофеноны, акрилон, кетон Михлера и некоторые другие), известные как триплетные сенсибилизаторы (S).^{24–27} Поскольку энергия триплетного состояния (E_T) НБД весьма высока ($\sim 257 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$),^{22,28} лишь небольшое число сенсибилизаторов с высоким значением E_T удовлетворяют классической схеме триплет-триплетного переноса:



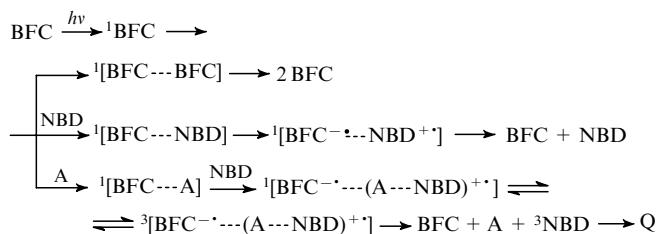
Облучение обычно проводят в полосе поглощения сенсибилизатора, который сначала переходит в синглетное возбужденное состояние ${}^1\text{S}$, а затем посредством интеркомбинационной конверсии — в триплетное состояние ${}^3\text{S}$. После триплет-триплетного переноса энергии к НБД происходит его адиабатическая изомеризация в ${}^3\text{Q}$ и релаксация в основное состояние Q. Наибольшие значения квантовых выходов $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ получены при использовании ацетофенона (0.91, $\lambda_{\text{тр}} = 366 \text{ нм}$, $E_T = 301 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и бензофенона (0.45, $\lambda_{\text{тр}} = 380 \text{ нм}$, $E_T = 290 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), причем в последнем случае методом фотоакустической калориметрии удалось зафиксировать образование ${}^3\text{NBD}$ с временем жизни $\sim 7 \text{ нс}$.²⁵ Однако сенсибилизаторы такого типа в последние годы весьма ограниченно использовались для аккумулирования солнечной энергии в ходе фотопреакции **1** → **2**. Это связано как с трудностями подбора новых систем, у которых значения E_T превышают 257 кДж · моль⁻¹, так и с образованием побочных продуктов присоединения сенсибилизатора к норборнадиену или квадрициклену.^{29–33} Поэтому основное внимание исследователи уделяли применению металлокомплексов⁶ или производных карбонильных соединений,³¹ имеющих $E_T < 257 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В этом случае сенсибилизация фотопреакции **1** → **2** осуществляется через стадию образования комплексов в электронно-возбужденном состоянии между сенсибилизатором и норборнадиеном:^{23,25,34}



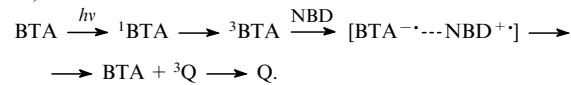
Чаще всего продукты представляют собой эксиплексы или комплексы с переносом заряда, однако возможно образование более сложных структур, например триплексов.³¹ При кооперативной (совместной) сенсибилизации используется борфоридный комплекс **3** (BFC) в сочетании с ароматическими углеводородами (A) — толуолом, этилбензолом, бифенилом или дуролом.³⁵



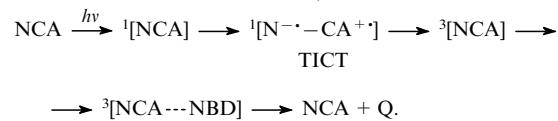
Применение одного лишь сенсибилизатора **3** неэффективно, так как взаимодействие синглетно-возбужденного ${}^1\text{BFC}$ с норборнадиеном или квадрицикленом приводит к образованию катион-радикалов $\text{NBD}^{+ \cdot}$ и $\text{Q}^{+ \cdot}$. Последний легко перегруппировывается в $\text{NBD}^{+ \cdot}$, поскольку его энергетический уровень на $38–46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ниже уровня $\text{Q}^{+ \cdot}$ (см.^{36,37}). При добавлении косенсибилизатора A картина принципиально меняется: ион-радикальная пара стабилизируется и реализуется триплетно-возбужденное состояние, которое затем распадается с образованием ${}^3\text{NBD}$, претерпевающего рекомбинацию в квадрициклен.



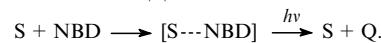
Эффективная сенсибилизация превращения **1** → **2** за счет переноса электрона без непосредственного образования триплетно-возбужденного ${}^3\text{NBD}$ наблюдается в присутствии диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты (BTA):²⁵



Квантовый выход реакции (в CDCl_3) составляет ~ 0.9 . N-(α -Нафтил)карбазол (NCA) увеличивает эффективность изомеризации **1** → **2** за счет внутримолекулярного переноса заряда от карбазольной части молекулы сенсибилизатора в возбужденном состоянии на нафтильный радикал. При этом происходит разворот указанных фрагментов перпендикулярно друг другу (Twisted Intramolecular Charge Transfer — так называемое TICT-состояние).³⁸

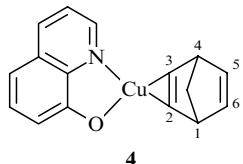


Металлокомплексные сенсибилизаторы типа $\text{Rh}(\text{phen})_3^{3+}$ (phen — 1,10-фенантролин),³⁴ способные к образованию эксиплексов с НБД, обеспечивают смещение величин $\lambda_{\text{тр}}$ в область $\leq 400 \text{ нм}$, однако квантовый выход фотопреакции невысок ($\Phi \approx 0.01$). Более эффективно использование металлокомплексных соединений, которые могут образовывать комплексы с НБД в основном состоянии:



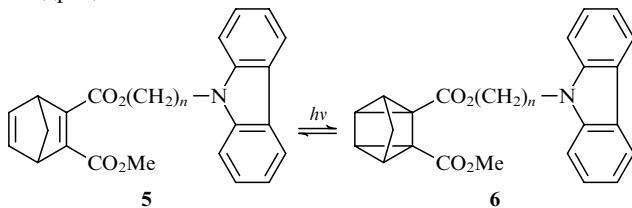
Такие комплексы характеризуются интенсивной полосой переноса заряда в области $\lambda > 300 \text{ нм}$, где исходные сенсибилизатор и НБД не обладают заметным поглощением.^{39–41} Возбуждение комплексов НБД с $[\text{CuCl}(\text{PR}_2^1\text{R}_2^2)]_n$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Et}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2$) в ТГФ светом с длиной волны облучения ($\lambda_{\text{обл}}$), равной 366 нм, приводит к образованию квадрицикленов с квантовыми выходами $\Phi = 0.03–0.49$. Использование комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-NBD})]$ ($\text{L} = 2\text{-метил-8-хинолинолато, 2-метил-5,7-дихлоро-8-хинолинолато, 4-акридинолато, 2-(3,5-ди-трем-бутил-2-гидроксифенил)бензотриазол}$) позволяет проводить облучение в более длинноволновой области спектра ($\lambda_{\text{обл}} = 405 \text{ нм}$).³⁹ Несмотря на относи-

тельно небольшой квантовый выход реакции образования квадрициклана ($\Phi = 0.029$), число молекул Q, полученных из расчета на одну молекулу S, составляет ~ 5000 . Это делает данную систему чрезвычайно привлекательной с точки зрения практического аккумулирования солнечной энергии. Несмотря на то что сенсибилизация фотопреакции **1** → **2** соединениями одновалентной меди¹ хорошо известна, теоретически обосновать механизм этого процесса удалось лишь недавно.⁴² Методом *ab initio* (B3LYP) была исследована геометрия основного состояния НБД, связанного с фотосенсибилизатором CuL (L — 8-хинолинолато) **4**.

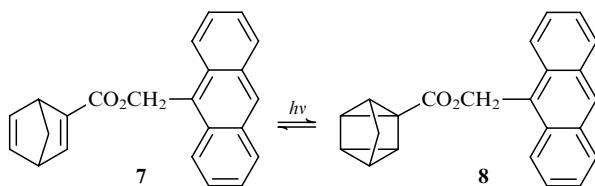
**4**

Рассчитанные геометрические параметры системы **4** хорошо совпадают со значениями, полученными методом рентгеноструктурного анализа (PCA).³⁹ Интересно, что связь C(2)=C(3) в комплексе **4** удлинена до 1.409 Å по сравнению с аналогичной связью в незамещенном НБД (1.339 Å). Анализ электронной структуры аддукта **4** позволяет сделать вывод, что взаимодействие НБД с сенсибилизатором, в сущности, представляет собой донорирование π -электронов атома меди на π^* -антисвязывающую орбиталь НБД, приводящее к уменьшению $\pi-\pi^*$ -расщепления в норборнадиеновом фрагменте с 5.91 до 3.36 эВ. Благодаря этому комплексы типа **4** могут поглощать свет в видимой области спектра, что делает их пригодными для аккумулирования солнечной энергии.

Ковалентное связывание норборнадиена с сенсибилизатором позволяет избежать побочных фотопреакций присоединения сенсибилизатора к НБД или полимеризации НБД. Фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона от карбазольной части молекулы **5** на двойные углерод-углеродные связи норборнадиенового фрагмента ($\lambda_{\text{обл}} \geq 350$ нм) способствует эффективному образованию квадрициклана **6**.⁴³

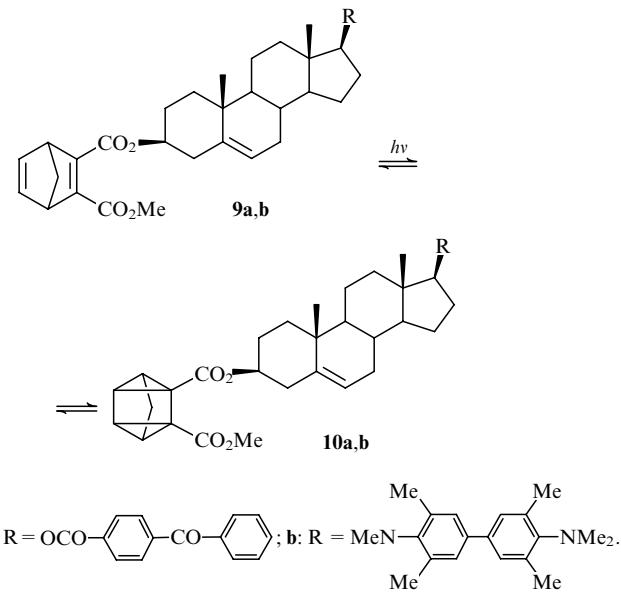
*n* = 2, 6.

Внутримолекулярный перенос энергии из второго триплета (через T_2 -состояние) антраценового фрагмента на норборнадиеновую часть соединения **7** вызывает его изомеризацию в квадрициклан **8**.⁴⁴ Этот механизм был доказан методом двухфотонного флаш-фотолиза ($\lambda_{\text{возб}}^1 = 260-290$ нм, $\lambda_{\text{возб}}^2 > 410$ нм), квантовый выход фотопреакции в бензоле составляет 0.022.

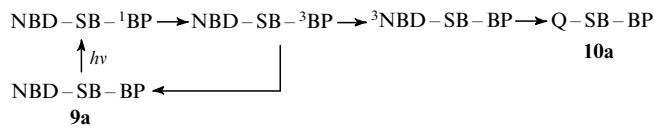


В последнее десятилетие также интенсивно исследовались фотофизические и фотохимические особенности внутримолекулярных процессов переноса энергии или электрона через жесткий стероидный мостик (SB), соединяющий бензофенон (BP) или бензидин (BZ) с молекулой норборнадиена.⁴⁵⁻⁴⁸ Так, бихромофорный 3β -{[2-(метоксикарбонил)бицикло-[2.2.1]гепта-2,5-диен-3-ил]карбонилокси}андрост-5-ен-17 β -ил-

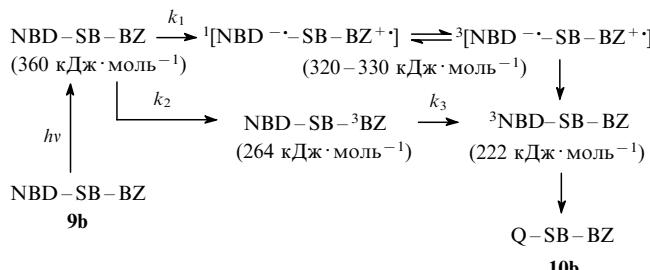
бензофенон-4-карбоксилат (**9a**, NBD-SB-BP) при стационарном облучении ($\lambda_{\text{обл}} > 350$ нм) изомеризуется в фотопродукт **10a** (Q-SB-BP) с квантовым выходом $\Phi = 0.038$.



Отметим, что в этих условиях только бензофеноновый хромофор может поглощать излучение. Синглетно-возбужденный бензофенон образует триплетное состояние ${}^3\text{BP}$ посредством быстрой и эффективной интеркомбинационной конверсии. Основной путь дезактивации ${}^3\text{BP}$ состоит в триплет-триплетном переносе энергии на норборнадиеновый фрагмент через систему σ -связей стероидного мостика.



Квантовый выход изомеризации 3β -{[2-(метоксикарбонил)бицикло-[2.2.1]гепта-2,5-диен-3-ил]карбонилокси}андрост-5-ен-17 β -ил-2',2',6,6',N,N',N'-гентаметилбензидина (**9b**, NBD-SB-BZ) в циклогексане составляет 0.07 ($\lambda_{\text{обл}} > 300$ нм) при количественном образовании фотопродукта **10b** в отсутствие побочных реакций. Предлагаемая авторами работы⁴⁵ схема изомеризации в данном случае включает не только триплет-триплетный перенос энергии, но и образование триплетного ион-радикального состояния, которое затем претерпевает рекомбинацию в триплетно-возбужденное состояние НБД.

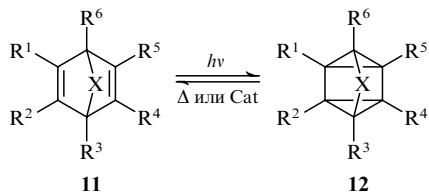


Константы скорости соответствующих стадий: $k_1 = 1.1 \cdot 10^7$ с⁻¹, $k_2 = 5.2 \cdot 10^7$ с⁻¹, $k_3 = 5.2 \cdot 10^5$ с⁻¹ (в скобках приведены энергии состояний относительно основного состояния **9b**).

Последние примеры реакций валентной изомеризации открывают практически новое направление сенсибилизации, в котором фотовозбуждению может подвергаться окрашенный хромофор-сенсибилизатор, удаленный от норборнадиенового фрагмента.

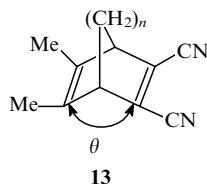
III. «Донорно-акцепторные» норборнадиены

Незамещенный НБД представляет собой формально несопряженный, неплоский и напряженный диен. Стерические напряжения в его молекуле приводят к тому, что π -орбитали двойных связей C=C могут взаимодействовать через пространство.^{49–51} В результате незамещенный НБД поглощает в более длинноволновой области спектра, чем две изолированные связи C=C. Системы **11**, в которых взаимодействие электронодонорных заместителей при одной из двойных углерод-углеродных связей молекулы с электроноакцепторными заместителями при другой связи приводит к появлению малоинтенсивной полосы переноса заряда ($\epsilon < 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), получили название «донорно-акцепторные» НБД.⁵² Длинноволновая граница их поглощения ($\lambda_{\text{гр}}$) может достигать значений 500–560 нм.

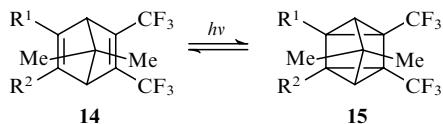


$X = \text{CH}_2, \text{CMe}_2$; $R^1, R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$;
 $R^4, R^5 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CONHPh}$; $R^3, R^6 = \text{H}, \text{Me}$.

Геометрическое строение и электронный спектр поглощения норборнадиена с учетом непрямого сопряжения двойных связей и π,σ -взаимодействия были исследованы в работах^{53–55}. Экспериментально такое взаимодействие наблюдали при изучении электронных спектров поглощения бицикло[2.2.2]алка-2,5-диенов **13**.⁵²



При изменении n от 3 до 1 угол θ последовательно уменьшается. Это сопровождается батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) от 305 до 338 нм и одновременным увеличением мольного коэффициента экстинкции ($\epsilon_{\text{макс}}$) от 178 до 200 $\text{l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом величина $\lambda_{\text{гр}}$ в спектрах норборнадиенов **11** может достигать 560 нм при высоких квантовых выходах фотопреакции **11** \rightarrow **12** ($\Phi = 0.26–0.75$). Однако несмотря на высокие значения Φ , применимость соединений **11** для аккумулирования солнечной энергии ограничена следующими факторами: 1) из-за низкого коэффициента экстинкции ($\epsilon_{\text{макс}} \approx 1000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) процесс **11** \rightarrow **12** малоэффективен и требует длительной экспозиции на свету; 2) многие квадрицикланы **12** неустойчивы при комнатной температуре и самопроизвольно перегруппированы в исходные НБД **11**. Хотя попытки повышения термической стабильности квадрицикланов введением перфторалкильных заместителей предпринимались давно,⁵⁶ лишь в последние годы удалось разработать надежные методы синтеза «донорно-акцепторных» НБД **14**, которые не только термически устойчивы при комнатной температуре, но и весьма эффективно поглощают солнечную энергию (табл. 1).^{57, 58}



$R^1, R^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 2\text{-бензоурил}, 2\text{-тиенил}$.

Таблица 1. Спектральные характеристики норборнадиенов **14** и термическая стабильность квадрицикланов **15**.^{57, 58}

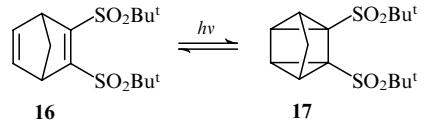
Соединение	R^1	R^2	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$, $\text{l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{гр}}, \text{нм}$	$\tau_{1/2}^{\text{a}}$, ч
14					
a	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	346 (0.51)	440	Cm. ^b
b	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	390 (0.85)	510	9600
c	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	374 (0.85)	500	Cm. ^b
d	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	2-тиенил	385 (0.78)	520	500
e	2-Бензоурил	2-Бензоурил	414 (2.00)	480	72
f	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	2-Бензоурил	407 (1.29)	580	31

^a Период полупревращения квадрициклана. ^b Квадрициклан стабилен при 20°C.

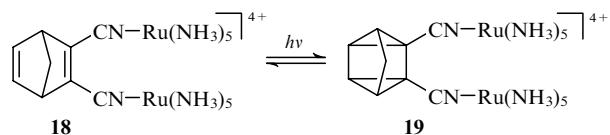
В отличие от соединений **11** норборнадиены **14** имеют весьма высокие значения $\epsilon_{\text{макс}}$ — от 5000 до 20 000 $\text{l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, их граничное поглощение увеличивается с увеличением электронодонорных свойств заместителей R^1 и R^2 ; так, в случае норборнадиена **14a** $\lambda_{\text{гр}} = 580$ нм. Термическая стабильность квадрицикланов **15** достаточно высока для практического аккумулирования солнечной энергии, число циклов **14** \rightleftharpoons **15** достигает 10^3 без существенной деструкции исходного соединения.

IV. 2,3-Дизамещенные норборнадиены

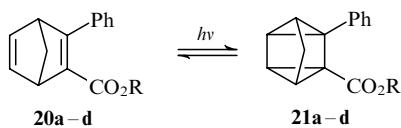
Синтез «донорно-акцепторных» норборнадиенов сопряжен со значительными трудностями: сначала получают полизамещенные производные цикlopентадиена и дизамещенные производные ацетилена, которые затем вводят в реакцию Дильса – Альдера. В то же время 2,3-дизамещенные норборнадиены могут быть синтезированы из незамещенного цикlopентадиена и 1,2-дизамещенного ацетилена. Исследования, проведенные за последние десять лет, показали, что во многих случаях достаточно наличия электронодонорного и электроноакцепторного заместителей при одной из двух двойных связей молекулы норборнадиена, для того чтобы их спектральные и фотохимические характеристики не уступали соответствующим параметрам «донорно-акцепторных» НБД (а зачастую и превосходили их). Использование двух заместителей одинаковой природы мало влияет на смещение величин $\lambda_{\text{гр}}$ в область максимума солнечного излучения.^{59, 60} Так, поглощение 2,3-ди(*трет*-бутилсульфонил)-норборнадиена (**16**) характеризуется небольшим батохромным сдвигом по отношению к максимуму поглощения незамещенного НБД **1**, хотя изомеризация **16** \rightarrow **17** протекает с количественным выходом в эфире при облучении светом с $\lambda_{\text{обл}} > 280$ нм.



Исключением является валентная изомеризация комплекса 2,3-дицианонорборнадиена с пентаамминрутением(II) **18**.⁶¹ Длинноволновой максимум поглощения норборнадиена **18** в метаноле наблюдается в области 490 нм ($\epsilon \approx 14000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), $\lambda_{\text{гр}}$ достигает 700 нм, но квантовый выход реакции образования квадрициклана **19** при облучении светом с $\lambda_{\text{обл}} = 500$ нм составляет всего $8.3 \cdot 10^{-4}$.

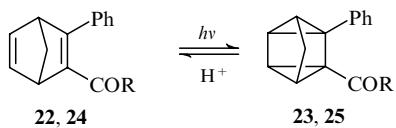


Сочетание электроноакцепторного и электронодонорного заместителей при одной из двойных углерод-углеродных связей НБД способствует также повышению квантового выхода изомеризации. Электронные спектры поглощения и квантовые выходы фотопревращения 3-фенилнорборнадиен-2-карбоновой кислоты (**20a**) и ее эфиров **21b–d** приведены в табл. 2.^{62,63} Несмотря на то что указанные системы поглощают в спектральной области $\lambda < 360$ нм, быстрая и количественная фотоизомеризация **20** → **21**, протекающая в течение нескольких секунд в ДМСО, ацетонитриле, этаноле и ТГФ ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹), позволяет считать норборнадиены **20** эффективной системой аккумулирования солнечной энергии.



R = H (a), CH₂Ph (b), CH₂C₆H₄OMe-4 (c), (CH₂)₆OC₆H₄OMe-4 (d).

2-Трифторацетил-3-фенилнорборнадиен (**22**) поглощает свет при $\lambda_{\text{тр}} \leq 460$ нм, его фотоизомеризация в квадрициклан **23** в бензоле происходит количественно с квантовым выходом $\Phi = 0.62$ – 0.86 (в зависимости от концентрации исходного НБД).^{64,65}



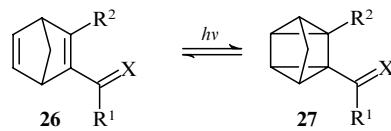
R = CF₃ (**22**, **23**), NHArc (**24**, **25**).

Включение двойной углерод-углеродной связи норборнадиена в цепь сопряжения Ph – C = C – CONHR в еще большей степени влияет на значения $\lambda_{\text{тр}}$ и Φ .

Нами исследованы спектральные и фотохимические особенности амидов 3-фенилнорборнадиен-2-карбоновой кислоты **24**.^{66,67} Соединения **24** характеризуются поглощением в области 280–305 нм (табл. 3) и значениями $\lambda_{\text{тр}} = 375$ – 435 нм.^{66,67} Облучение светом с длиной волны, соответствующей максимуму длинноволнового поглощения ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм), приводит к их изомеризации в квадрицикланы **25** с высокими квантовыми выходами. Электроноакцепторные заместители в N-фенильном ядре способствуют увеличению, а электронодонорные — уменьшению

значения Φ по сравнению с незамещенным 3-фенил-2-(N-фенилкарбамоил)норборнадиеном **24a**. Однако следует учитывать, что из-за введения электроноакцепторных групп значения $\lambda_{\text{тр}}$ норборнадиенов **24** и квадрицикланов **25** сближаются, а следовательно, уменьшается эффективность процесса аккумулирования солнечной энергии. Получаемые в ходе валентной изомеризации **24** → **25** квадрицикланы устойчивы при комнатной температуре, а также в присутствии кислотных катализаторов. Под действием гетерогенного катализатора MoO₃ они перегруппированы в исходные НБД с константой скорости $k = 5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-3} с⁻¹ при 293 К.

Поскольку триплетный механизм изомеризации норборнадиена в квадрициклан может реализовываться с высокими квантовыми выходами в присутствии ароматических кетонов, мы изучили норборнадиены **26**, одна из двойных связей C=C которых включена в цепь сопряжения фрагмента Ph – C = C – C = X (табл. 4).^{67–71}



R¹ = H, Me, OMe, CH = CHPh; R² = Br, Ar; X = O, CHCOAr.

Облучение НБД **26** в пропан-2-оле при длине волны, соответствующей максимуму поглощения в длинноволновой области ($\lambda_{\text{обл}} = 313$ или 365 нм), приводит к образованию квадрициклических структур **27**. Наиболее длинноволновым поглощением обладает 2-[2-(3-нитробензоил)винил]-3-фенилнорборнадиен (**26l**), граничное поглощение которого достигает 500 нм при достаточно высоком квантовом выходе изомеризации ($\Phi = 0.25$). Самое высокое значение $\Phi = 0.60$ наблюдается для норборнадиена **26f**. Квадрицикланы **27** устойчивы при 293 К, но легко изомеризуются в исходные соединения в условиях гомогенного катализа при добавлении небольших количеств трифторуксусной кислоты (10^{-2} – 10^{-3} моль · л⁻¹) к их растворам в гептане ($5 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹). Поскольку для практических целей аккумулирования солнечной энергии наиболее приемлем гетерогенный катализ,¹ представлялось интересным исследовать воздействие оксидов V₂O₅, WO₃ и MoO₃ на квадрицикланы **27**. Наилучшая каталитическая активность обнаружена для оксида молибдена(VI), который характеризуется самым

Таблица 2. Спектральные характеристики норборнадиенов **20** и квантовые выходы фотопреакций **20** → **21** в ацетонитриле.^{62,63}

Соединение 20	R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\varepsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹)	$\lambda_{\text{тр}}$, нм	$\Phi (\lambda_{\text{обл}} = 284$ нм)
a	H	291 (1.12), 222 (0.66)	—	0.32
b	PhCH ₂	292 (0.56)	350	0.36
c	4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂	297 (0.74), 225 (2.45)	355	0.27
d	4-MeOC ₆ H ₄ O(CH ₂) ₆	291 (0.71), 224 (1.62)	340	0.25

Таблица 3. Спектральные характеристики амидов 3-фенилнорборнадиен-2-карбоновой кислоты **24**, квадрицикланов **25** и квантовые выходы фотопреакций **24** → **25** в пропан-2-оле.^{66,67}

Соединение 24	R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\varepsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹)	$\lambda_{\text{тр}}(\mathbf{24})$, нм	$\Phi (\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм)	$\lambda_{\text{тр}}(\mathbf{25})$, нм
a	Ph	233 (1.98), 280 (0.9)	375	0.53	295
b	4-MeC ₆ H ₄	232 (1.78), 285 (0.78)	380	0.46	295
c	2-MeC ₆ H ₄	229 (1.74), 280 (0.76)	380	0.49	295
d	4-MeOC ₆ H ₄	235 (1.33), 290 (0.76)	400	0.15	310
e	4-MeCOC ₆ H ₄	221 (1.30), 295 (1.28)	380	—	370
f	4-EtO ₂ CC ₆ H ₄	278 (0.93), 310 (0.74)	380	0.71	310
g	3-NO ₂ C ₆ H ₄	232 (2.28), 305 (0.87)	390	0.66	300
h	α -Нафтил	223 (1.47), 295 (0.28)	380	0.0	—
i	β -Нафтил	234 (3.78), 300 (1.00)	380	0.22	320

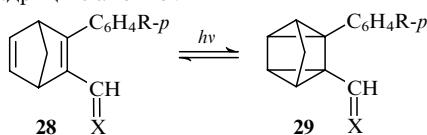
Таблица 4. Спектральные характеристики карбонилсодержащих норборнадиенов **26**, квадрицикланов **27** и квантовые выходы фотопреакций **26** → **27** в пропан-2-оле.^{67–71}

Соединение 26	X	R ¹	R ²	λ _{макс} , нм (<i>e</i> _{макс} · 10 ⁻⁴ , л · моль ⁻¹ · см ⁻¹)	λ _{гр} (26), нм	Φ ^a	λ _{гр} (27), нм
a	O	H	Ph	222 (1.44), 318 (0.96)	400	0.40	330
b	O	Me	Ph	250 (0.89), 297 (0.92)	400	0.34	350
c	O	Ph	Br	259 (1.02), 286 (0.39)	360	0.33	330
d	O	CH=CHPh	Ph	300 (2.48), 345 (1.10)	435	—	420
e	CHCOPh	H	Ph	231 (1.70), 377 (1.69)	450	0.10	415
f	CHCOPh	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	263 (2.03), 387 (2.26)	470	0.60	400
g	O	OMe	4-NO ₂ C ₆ H ₄	322 (1.53)	415	0.01	380
h	O	OMe	4-NH ₂ C ₆ H ₄	237 (1.70), 353 (2.07)	445	0.20	330
i	CHCOC ₆ H ₄ Me-4	H	Ph	375 (1.63)	470	0.12	410
j	CHCOC ₆ H ₄ Cl-4	H	Ph	258 (4.09), 380 (1.72)	475	0.15	420
k	CHCOC ₆ H ₄ Br-4	H	Ph	257 (3.76), 381 (1.68)	475	0.16	420
l	CHCOC ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	Ph	250 (3.15), 389 (1.55)	500	0.25	420
m	CHCOC ₆ H ₄ Ph-4	H	Ph	275 (3.12), 390 (1.89)	500	0.08	440

^a Для соединений **26a–c,g** λ_{обл} = 313 нм, для соединений **26d,h** — 365 нм, для соединений **26e,f,i–m** — 436 нм.

высоким значением электроотрицательности металла в данном ряду.⁷² Встряхивание гептанового раствора квадрицикланов **27** (5 · 10⁻⁵ моль · л⁻¹) с MoO₃ (0.2–0.5 мг на 2 мл раствора) приводит к образованию исходных норборнадиенов **26** с константой скорости *k* = 10⁻²–5 · 10⁻³ с⁻¹ при 291 К. Определены условия многократного проведения фотопревращения **26** → **27**. Рассчитанное число циклов, при котором потеря рабочего вещества не превышает 3%, составляет 8 · 10²–10³.

Одним из способов увеличения значений λ_{гр} и Φ может быть удлинение цепи сопряжения, включающей одну из двойных связей норборнадиена. В связи с этим были изучены спектральные и фотохимические свойства производных 3-арилнорборнадиен-2-карбальдегида **28** — оксимов, иминов, гидразонов и др. (табл. 5).^{67,69,71,72} В результате варирования электронодонорных и электроноакцепторных заместителей при двойной связи C=C норборнадиенов **28** удалось сместить значения λ_{макс} до 500 нм, а λ_{гр} до 620 нм. Гетерогенный катализ оксидом Mo(VI), описанный выше, оказался эффективным для обратной реакции большинства квадрицикланов **29**.



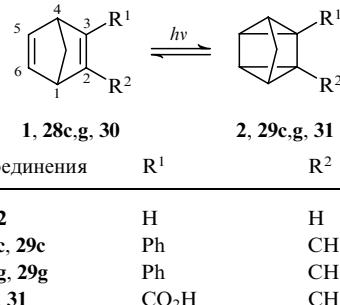
R = H, NO₂, NH₂; X = NOH, NOME, NAr, NNPh, C(CN)₂, C(CN)CO₂Et, C(CO₂Et)₂.

Таблица 5. Спектральные характеристики норборнадиенов **28**, квадрицикланов **29** и квантовые выходы фотопреакции **28** → **29** в пропан-2-оле.^{67,69,71,72}

Соединение 28	R	X	λ _{макс} , нм (<i>e</i> _{макс} · 10 ⁻⁴ , л · моль ⁻¹ · см ⁻¹)	λ _{гр} (28), нм	Φ ^a (λ _{обл} = 436 нм)	λ _{гр} (29), нм
a	H	NOH	223 (1.68), 310 (1.36)	360	0.19	310
b	H	NOME	227 (1.70), 313 (1.48)	370	0.16	330
c	H	NPh	235 (2.16), 343 (1.66)	425	0.15	350
d	H	NC ₆ H ₄ OMe-4	238 (2.86), 365 (2.37)	465	0.12	360
e	H	NC ₆ H ₄ NMe ₂ -4	252 (1.70), 320 (1.51), 405 (2.00)	525	0.10	400
f	H	NNHPh	257 (1.67), 373 (3.06)	455	0.05	370
g	H	C(CN) ₂	251 (1.39), 303 (0.60), 382 (2.15)	480	0.74	330
h	NO ₂	C(CN) ₂	302 (1.79), 386 (2.98)	480	0.75	340
i	NH ₂	C(CN) ₂	235 (1.58), 282 (2.44), 505 (3.62)	620	0.10	380
j	H	C(CN)CO ₂ Et	249 (1.62), 298 (0.62), 376 (2.18)	490	0.69	360
k	H	C(CO ₂ Et) ₂	233 (1.75), 350 (0.76)	430	0.63	330

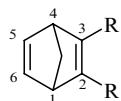
^a Для соединений **28a–c,k** λ_{обл} = 365 нм.

Более полная информация о влиянии заместителей на состояние двойных связей C=C норборнадиена была получена с помощью рентгеноструктурного исследования соединений **28c** и **28g** (см.⁷³) и сопоставления результатов PCA с литературными данными о строении незамещенного НБД^{53,74} и 2-(2,2-дифенилвинил)норборнадиен-3-карбоновой кислоты **30**.⁷⁵



Длины ординарных связей в молекуле **28c** имеют обычные значения (в среднем 1.57 Å), однако длины двойных связей C(2)=C(3) (1.342 Å) и C(5)=C(6) (1.310 Å) заметно отличаются от длин аналогичных связей в незамещенном НБД **1** (1.333 Å). Данные PCA свидетельствуют о сопряжении связи C(2)=C(3) с азометиновой связью C=N и π-связями в фенильных заместителях, что приводит к ее удлинению и одновременному сокращению связи C(5)=C(6). В молекуле **28g**, содержащей более сильный электроноакцепторный

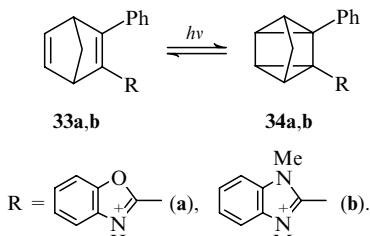
заместитель, связь C(2)=C(3) существенно удлинена (до 1.38(1) Å), а связь C(5)=C(6) укорочена (до 1.29(2) Å). Квантовый выход этой фотопреакции увеличивается следующим образом: 0.05 (**1**) < 0.15 (**28c**) < 0.74 (**28g**). Подобный характер изменения длин двойных связей был обнаружен для норборнадиена **30**,⁷⁵ в молекуле которого связь C(2)=C(3) удлинена до 1.359 Å в результате сопряжения с π-системами заместителей, а связь C(5)=C(6) укорочена до 1.271(4) Å. Наличие двух электроноакцепторных заместителей при двойной связи C=C в норборнадиенах **32a,b** менее ощутимо влияет на распределение длин связей.^{76,77} Так, в молекуле 2,3-дицианонорборнадиена (**32a**) связь C(2)=C(3) удлинена незначительно (до 1.339(2) Å), а связь C(5)=C(6) укорочена до 1.315 Å (в молекуле **32b** длины этих связей равны 1.341(3) и 1.285(4) Å соответственно).

**32a,b**

R = CN (**a**), CONH₂ (**b**).

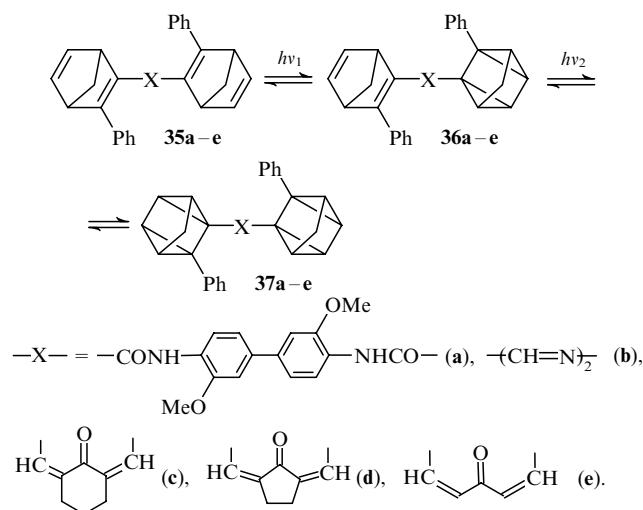
Данные PCA убедительно свидетельствуют о том, что включение одной из двойных связей норборнадиена в цепь сопряжения с электроноакцепторным и электронодонорным заместителями приводит к ее удлинению симбатно с увеличением значений $\lambda_{\text{тр}}$ и Φ .

В связи с этим представлялось интересным использовать в качестве электроноакцепторной компоненты органические катионы, хотя ранее^{78,79} было показано, что наличие пиридиниевых или пирилиевых катионов, обеспечивая высокие значения $\lambda_{\text{тр}}$ и Φ , вызывает необратимое раскрытие циклопропанового фрагмента образующихся квадрицикланов. Нами были исследованы фотохимические свойства 2-бензооксазолил- и 2-бензоимидазолилпроизводных 3-фенильнорборнадиена **33a,b**.^{67,69,80} Бензооксазольное производное **33a** характеризуется величиной $\lambda_{\text{тр}} = 550$ нм, однако перегруппировка **33a** → **34a** протекает необратимо. Величина $\lambda_{\text{тр}}$ для бензоимидазолилпроизводного **33b** составляет 340–365 нм в зависимости от типа противоиона (I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, SbCl₆⁻), а квантовый выход фотопреакции равен 0.41–0.45. Ни один из известных катализаторов обратной реакции¹ не оказывает действия на квадрицикланы **34b**, тогда как термическое инициирование (343 K, раствор в ацетонитриле) приводит к образованию исходных НБД с константой скорости $k = 6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при полном восстановлении первоначального вида спектра. Цикл **33b** ⇌ **34b** может быть повторен многократно.



С целью повышения количества аккумулированной солнечной энергии в расчете на 1 моль исходного вещества нами были исследованы динорборнадиеновые системы **35a–e**.⁸¹ Динорборнадиены **35a–e** поглощают в области 345–450 нм, значения $\lambda_{\text{тр}}$ для соединений **35c–e** достигают 530–560 нм. Облучение их светом с длиной волны 365 нм (**a, b**) или 436 нм (**c–e**) приводит к валентной изомеризации в соответствующие моноквадрицикланы **36**, а затем — в диквадрицикланы **37**. Двухстадийный характер фотопреакции, постулированный ранее для динорборнадиенильных производных диамидов,⁸² был подтвержден на примере 3-фенил-

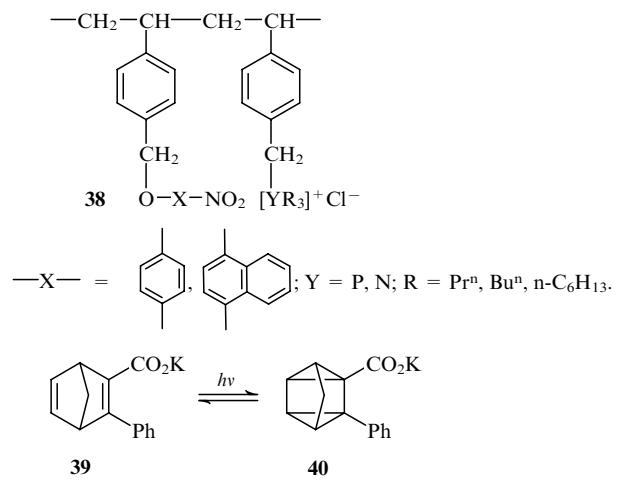
норборнадиен-2-карбалъдазина (**35b**). Первичный фотопродукт **36b** характеризуется новой полосой поглощения при 380 нм ($\lambda_{\text{обл}} = 436$ нм, $\Phi = 0.023$), при дальнейшем облучении его в этой полосе ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $\Phi = 0.028$) образуется диквадрициклан **37b**. Обратное превращение в исходные динорборнадиены может быть осуществлено в условиях гомогенного или гетерогенного катализа (добавление CF₃CO₂H или MoO₃ соответственно).



V. Полимерно-связанные норборнадиены и сенсибилизаторы

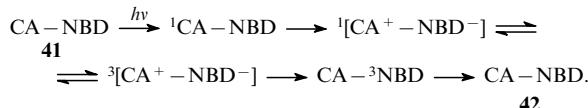
В последние годы одним из ведущих направлений аккумулирования солнечной энергии стало применение полимерных систем, содержащих незамещенный НБД либо его производные в боковой или основной цепи макромолекулы, а также полимерно-связанные сенсибилизаторы валентной изомеризации NBD → Q. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что норборнадиеновые фрагменты, входящие в состав полимеров, обладают большей устойчивостью по сравнению с несвязанными молекулами НБД, имеющими те же заместители. Во многих случаях таким образом удается избежать побочных реакций, увеличить квантовый выход фотоизомеризации NBD → Q и число циклов.

Первые работы по этой тематике были направлены на получение полимерно-связанных молекул бензофенона или ацетофенона, однако фотостабильность таких сенсибилизаторов оказалась невелика.^{83,84} Полимерные фотосенсибилизаторы нового типа **38**, содержащие аммониевые или фосфониевые группы для связывания субстрата и сенсибилизирующие нитроарилоксигруппы, были использованы для проведения фотоизомеризации **39** → **40**.⁸⁵

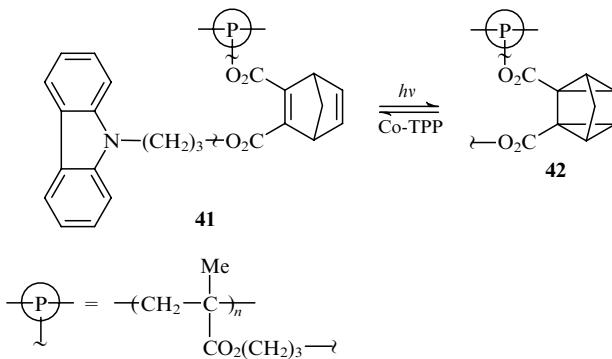


Квантовые выходы этой реакции составляли 0.19 при $\lambda_{\text{обл}} = 366$ нм в отсутствие сенсибилизатора и 0.42 в присутствии полимера **38**, что свидетельствует о межмолекулярном переносе энергии от сенсибилизатора **38** к норборнадиену **39**.

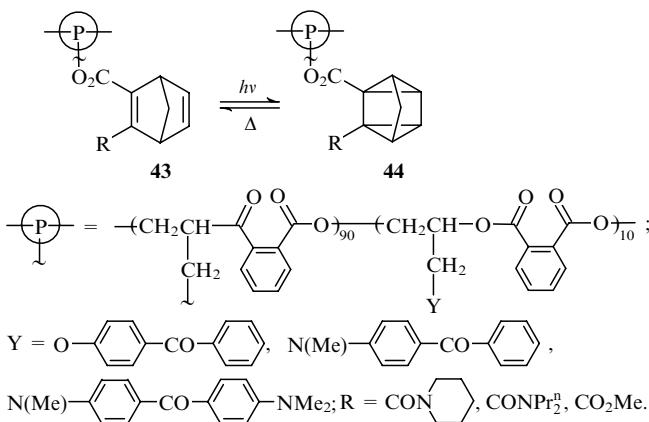
Облучение полимеров **41** в видимой области спектра ($\lambda_{\text{обл}} > 350$ нм) приводит к их валентной изомеризации в производные квадрициклана **42**.⁸⁶ Был предложен механизм этого процесса, включающий внутримолекулярный перенос электрона от карбазольного (CA) сенсибилизатора к норборнадиеновому фрагменту:



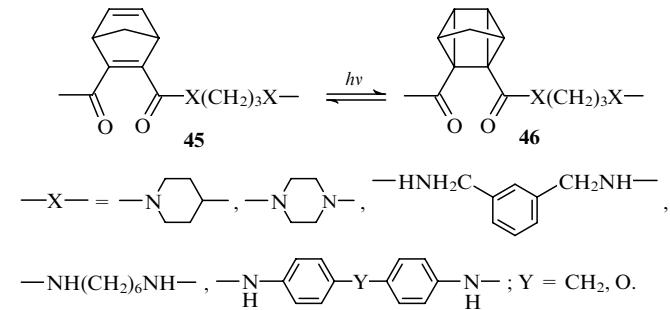
Обратная реакция осуществляется в присутствии катализитических количеств (5,10,15,20-тетрафенил-21*H*,23*H*-порфиринато)кобальта(II) (Co-TPP).



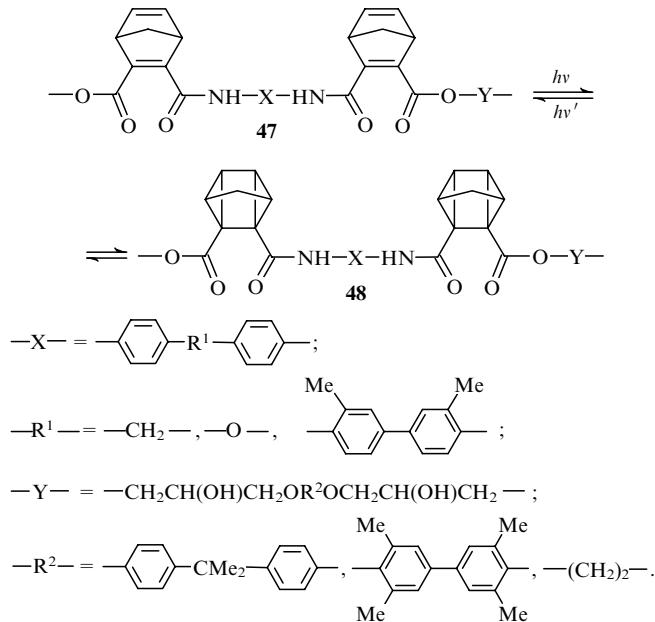
Валентная изомеризация полиэфиров **43**, содержащих бензофеноноевые и норборнадиеновые фрагменты, протекает как в полимерных пленках, так и в растворе в дихлорметане ($\Phi = 0.62 - 0.84$) и включает стадию эффективного переноса энергии с сенсибилизатора на НБД.⁸⁷ Соединения **44** достаточно стабильны, и в ходе обратной реакции **44** \rightarrow **43** высвобождается ~ 90 кДж·моль $^{-1}$ запасенной тепловой энергии.



Полиамиды **45**, содержащие незамещенные норборнадиеновые фрагменты в главной цепи, характеризуются величинами $\lambda_{\text{тр}} \leq 440$ нм.⁸⁸⁻⁹⁰ Их облучение в этой области спектра приводит к селективной изомеризации НБД в квадрицикланы без побочных реакций. Введение в состав полимера сенсибилизатора — кетона Михлера или 4-(*N,N*-диметиламино)бензофенона — повышает эффективность процесса **45** \rightarrow **46**. Обратное превращение происходит при добавлении Co-TPP к раствору полиамида **46** в дихлорметане либо при облучении полимерных пленок **46** светом с $\lambda_{\text{обл}} = 235 - 260$ нм.

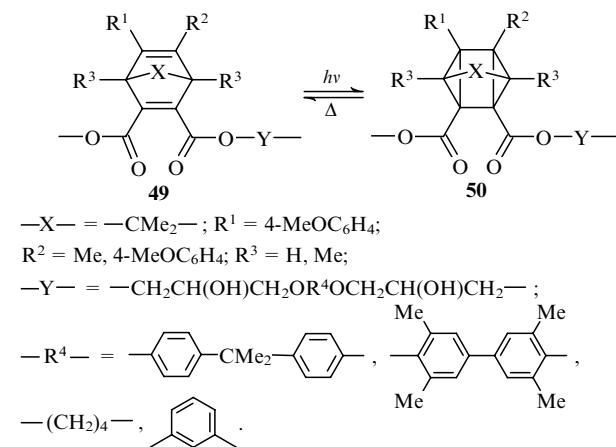


Близкие по составу полиэфиры **47** также легко фотоизомеризуются при облучении солнечным светом в квадрициклические производные **48** в полимерных пленках или в виде растворов в ТГФ.⁹¹

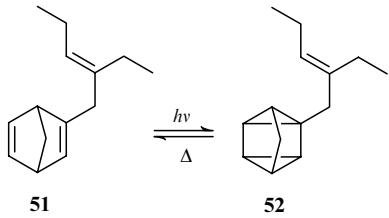


Обратное превращение полимеров **48** в твердом состоянии эффективно протекает при облучении их светом с $\lambda_{\text{обл}} = 272$ нм и сопровождается выделением тепла (~ 84 кДж·моль $^{-1}$).

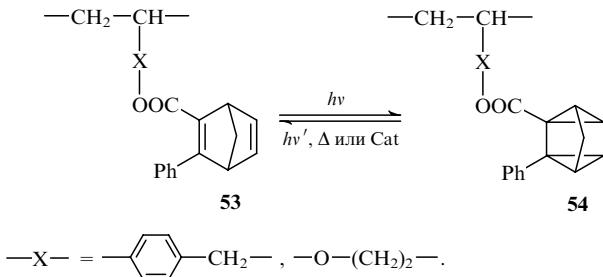
В главную цепь полимерной молекулы можно встраивать и «донорно-акцепторные» НБД.^{92,93} Полиэфиры **49** благодаря наличию полосы переноса заряда имеют $\lambda_{\text{тр}} \leq 500$ нм. Облучение полимерных пленок **49** видимым светом приводит к изомерным соединениям **50**; обратная реакция может постепенно протекать при комнатной температуре.



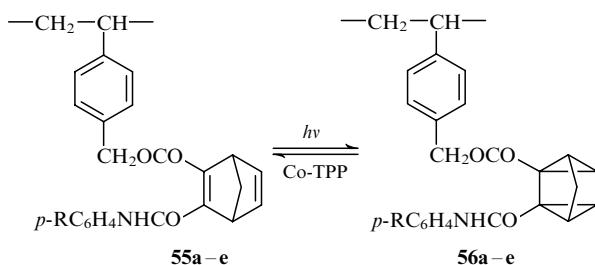
Большая часть работ в данной области посвящена полимерам, в которых остаток НБД «пришивается» к основной цепи макромолекулы.^{5, 94–103} Так, полиизопрен **51** изомеризуется в бензольном растворе в присутствии сенсибилизатора $(\text{PPh}_3)_2\text{CuBr}$.⁹⁴ Реакция **52** \rightarrow **51** термически обратима при нагревании полимера до 180°C .



Облучение полимеров **53**, содержащих остаток 3-фенилнорборнадиен-2-карбоновой кислоты, светом с $\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм вызывает их фотоизомеризацию в квадрицикланы **54**.^{95, 96} Обратное превращение достигается посредством облучения при $\lambda_{\text{обл}} = 248$ нм, нагревания до 100°C или добавления Co-TPP в раствор полимера **54** в дихлорметан.



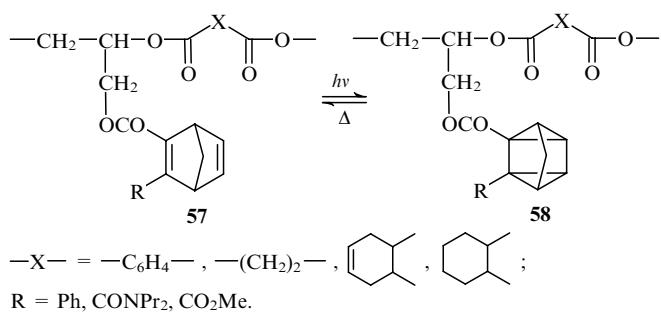
С целью смещения величины $\lambda_{\text{тр}}$ в сторону больших длин волн были получены полимерно-связанные амиды **55a–e**, характеризующиеся поглощением при $\lambda_{\text{макс}} = 323–351$ нм и граничным поглощением при $\lambda_{\text{тр}} = 425–440$ нм.⁹⁷ При облучении соединений **55a–e** светом ртутной лампы или солнечным светом валентная изомеризация активно протекает как в твердой фазе, так и в растворах полимеров в ТГФ, и ее эффективность повышается в ряду **55e** < **55d** < **55a** < **55b** < **55c**. Добавление Co-TPP к растворам квадрицикланов **56a–e** при 298 К приводит к их изомеризации в норборнадиены **55a–e** с константой скорости $k = (0.5–0.7) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Количество запасенной солнечной энергии оценивается в $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, хотя наличие *N,N*-дизамещенной амидной группы в норборнадиеновом фрагменте способствует его увеличению до $80–86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. ⁹⁸).



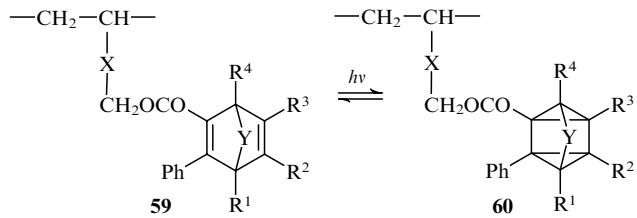
R = H (**a**), Me (**b**), OMe (**c**), Cl (**d**), COMe (**e**).

Связывание остатков НБД с полиэфирной макромолекулой позволило получить фотоактивные системы **57**.⁵ Их валентная изомеризация с образованием квадрицикланов **58** легко протекает при облучении полимера светом с $\lambda_{\text{обл}} \leq 400$ нм как в твердой фазе, так и в растворе в ТГФ ($\Phi = 0.33–0.41$). Обратное превращение **58** \rightarrow **57** осуществляется с помощью низкотемпературного ($62–75^\circ\text{C}$) инициирования. Количество запасенной в данной фотопреакции

солнечной энергии весьма велико — примерно $90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

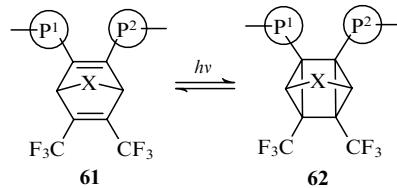


С целью дальнейшего смещения величин $\lambda_{\text{тр}}$ в сторону максимума солнечного излучения были получены полимеры **59** с остатками «донорно-акцепторных» НБД.⁹⁹ Однако оказалось, что они имеют $\lambda_{\text{тр}} \leq 350$ нм. Тем не менее эти соединения характеризуются высокой цикличностью превращений **59** \rightleftharpoons **60** и позволяют запасать $55–74 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ тепловой энергии.



—X— = —C₆H₄—, —OCH₂—; —Y— = —CH₂—, —CHMe—; R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, Me.

Улучшенным вариантом систем такого типа являются полимеры, содержащие трифторметилзамещенные НБД **61**, эффективное фотопревращение которых в изомеры **62** можно осуществлять при облучении в видимой области спектра (до $\lambda_{\text{тр}} \leq 505$ нм).¹⁰⁰

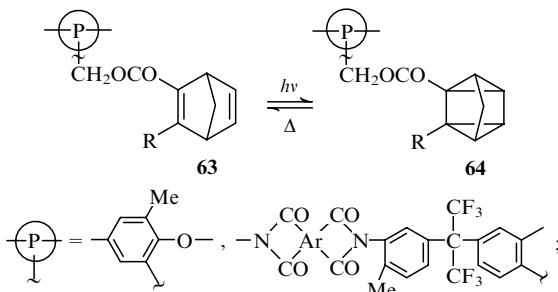


X = CMe₂; = —R¹——; = ——R²;

R¹ = CO; R² = CO(CH₂)₆O—, NH——NH;

R¹ = H; R² = CO₂CH₂CH(OH)CH₂OCO, ——C(Me)——, —CH(Me)——CO₂(CH₂)₂O—, —CH(Me)——CO₂CH₂—.

Главным недостатком большинства описанных выше полимерных систем является их невысокая фото- и термическая устойчивость, приводящая к ограничению числа циклов NBD \rightleftharpoons Q. Соединенные с жесткой полимерной основой НБД **63** при фотоизомеризации сохраняют важнейшие спектральные и фотохимические особенности превращения NBD \rightarrow Q, однако обладают повышенной стабильностью в ходе циклических реакций **63** \rightleftharpoons **64**.^{101, 102}



Еще более стабильны нерастворимые в органических растворителях норборнадиенсодержащие полистиролы.¹⁰³ При облучении их суспензий в хлористом метилене образуются изомерные квадрициклены; в присутствии Co-TPP протекает обратная реакция и выделяется запасенная энергия ($44 - 77 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

VI. Заключение

Анализ опубликованных в последние годы работ, посвященных исследованию валентной изомеризации норборнадиена и его производных в соответствующие квадрициклены с точки зрения аккумулирования солнечной энергии, выявил две доминирующие тенденции: 1) общее число публикаций по данной тематике несколько уменьшилось; 2) при этом резко увеличилось число работ, не просто ставящих определенную задачу, а предлагающих конкретные пути ее практического решения. На наш взгляд, это свидетельствует не о снижении интереса к аккумулированию солнечной энергии при помощи НБД, а о том, что данная проблема близка к решению. Как указывалось ранее,¹ тепловая энергия, полученная рассматриваемым нами способом, дороже генерируемой обычными методами, однако по мере истощения природных запасов топлива вопросы стоимости неизбежно должны отступить на второй план. Мы выделили четыре основных конкурирующих направления повышения эффективности реакции изомеризации норборнадиенов в квадрициклены. Можно сделать вывод, что в каждом из них достигнуты существенные успехи. Разработаны эффективные пути фотосенсибилизации указанной реакции металлокомплексами или химически связанными с молекулой НБД сенсибилизаторами, причем в некоторых случаях число рабочих циклов достигает 5000. Благодаря повышению термической устойчивости «донорно-акцепторных» систем введением в молекулы НБД перфторалкильных групп, такие производные стали одними из наиболее перспективных для практического применения. Серьезную конкуренцию этим системам составляют 2,3-дизамещенные НБД. В основном это обусловлено тем, что их получают более простыми методами, а также тем, что они способны поглощать солнечную энергию в области спектра $\lambda > 400 \text{ нм}$. Полимерно-связанные НБД могут обеспечивать неплохую цикличность и позволяют запасать до $94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ солнечной энергии. Очевидно также, что наряду с аккумулированием солнечной энергии система норборнадиен – квадрицилан находит новые разнообразные области применения: создание молекулярных переключателей^{61, 104, 105} и оптических волноводов на их основе,^{106, 107} разработка новых типов фотохромных хемосенсоров на катионы металлов^{108, 109} и фотопереключаемых органических магнитных материалов.^{110–112} Кроме того, полимеры, содержащие НБД, могут использоваться в качестве энергодобавок к ракетному топливу.⁹⁴

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32527 и № 00-15-97320) и фонда Civilian Research and Development Foundation (CRDF) – Минобразования РФ (грант REC-004).

Литература

- В.А.Брень, А.Д.Дубоносов, В.И.Минкин, В.А.Черноиванов. *Успехи химии*, **60**, 913 (1991)
- K.H.Funken, J.Ortner, K.J.Riffelmann, C.Sattler. *J. Inf. Rec.*, **24**, 61 (1998)
- J.R.Bolton. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, 543 (1995)
- K.H.Funken. *Sol. Energy Mater.*, **24**, 370 (1991)
- I.Nishimura, A.Kameyama, T.Sakurai, T.Nishikubo. *Macromolecules*, **29**, 3818 (1996)
- A.Cox. *Photochemistry*, **30**, 389 (1999)
- A.Cox. *Photochemistry*, **28**, 455 (1997)
- V.N.Parmon. *Catal. Today*, **39**, 137 (1997)
- S.V.Tambwekar, M.Subrahmanyam. *Int. J. Hydrog. Energy*, **22**, 959 (1997)
- E.Pelizzetti. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, 453 (1995)
- Y.Amao, T.Kamachi, I.Okura. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **120**, L5 (1997)
- E.Amouyal. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, 249 (1995)
- J.R.Benemann. *Int. J. Hydrog. Energy*, **22**, 979 (1997)
- S.Padhye. *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 567 (1995)
- S.A.Markov, M.J.Bazin, D.O.Hall. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, **52**, 59 (1995)
- K.Maruyama, Y.Kubo. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. (Eds W.E.Horspool, P.S.Song). CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. P. 222
- G.S.Ristic. *Hem. Pregl.*, **35**, 57 (1994)
- X.An, Y.Xie. *Thermochim. Acta*, **220**, 17 (1993)
- G.S.Hammond, N.J.Turro, A.Fischer. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4674 (1961)
- W.L.Dilling. *Chem. Rev.*, **66**, 373 (1966)
- S.Miki, Y.Asako, Z.Yoshida. *Chem. Lett.*, 195 (1987)
- A.M.Helms, R.A.Caldwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 358 (1995)
- G.J.Kawarnos, N.J.Turro. *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986)
- A.A.Gorman, I.Hamblett, S.P.McNeney. *Photochem. Photobiol.*, **51**, 145 (1990)
- A.Cuppocetti, J.P.Dinnoczenzo, J.L.Goodman, I.R.Gould. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11253 (1999)
- G.S.Ristic, M.D.Marinkovic, J.J.Comor, V.M.Vasic, M.S.Ristic, R.M.Nikolic. *J. Mol. Struct.*, **267**, 7 (1992)
- T.Arai, T.Oguchi, T.Wakabayashi, M.Tsuchiya, Y.Nishimura, S.Oishi, H.Sakuragi, K.Tokumarcce. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2937 (1987)
- R.D.Bach, I.L.Schilke, H.B.Schlegel. *J. Org. Chem.*, **61**, 4845 (1996)
- M.Braun, M.Christl, O.Deeg, M.Rudolph, E.-M.Peters, K.Peters. *Eur. J. Org. Chem.*, 2093 (1999)
- M.Goez, I.Frisch. *J. Inf. Rec.*, **25**, 287 (2000)
- T.Hatsui, K.Hayashi, H.Takeshita. *J. Photochem. Photobiol. A*, **87**, 209 (1995)
- H.X.Weng, H.D.Roth. *J. Org. Chem.*, **60**, 4136 (1995)
- T.Hatsui, H.Takeshita. *Chem. Lett.*, 129 (1993)
- G.W.Sluggett, N.J.Turro, H.D.Roth. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8834 (1997)
- Z.Liu, M.X.Zhang, L.Yang, Y.Liu, Y.L.Chow, C.I.Johansson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 585 (1994)
- K.Raghavachari, R.C.Haddon, H.D.Roth. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3110 (1983)
- E.Haselbach, T.Bally, Z.Lanyiova, P.H.Schippers. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 583 (1979)
- J.L.H.Jiwan, J.Ph.Soumillion. *J. Photochem. Photobiol. A*, **64**, 145 (1992)
- F.Franceschi, M.Guardigli, E.Solari, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **36**, 4099 (1997)
- M.Onishi, K.Hiraki. *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 27 (1992)
- M.Onishi, K.Hiraki, H.Itoh, H.Eguchi, S.Abe, T.Kawato. *Inorg. Chim. Acta*, **145**, 105 (1988)
- M.Rosi, A.Sgamellotti, F.Franceschi, C.Floriani. *Inorg. Chem.*, **38**, 1520 (1999)
- Q.H.Wu, B.W.Zang, Y.F.Ming, Y.Cao. *J. Photochem. Photobiol. A*, **61**, 53 (1991)
- K.Okada, H.Sakai, M.Oda, K.Kikuchi. *Chem. Lett.*, 977 (1995)
- C.H.Tung, L.P.Zhang, Y.Li, H.Cao, Y.Tanimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5348 (1997)
- C.H.Tung, L.P.Zhang, Y.Li, H.Cao, Y.Tanimoto. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4480 (1996)

47. C.H.Tung, L.P.Zhang, Y.Li. *Chin. J. Chem.*, **14**, 377 (1996)
48. H.Cao, Y.Akimoto, Y.Fujiwara, Y.Tanimoto, L.P.Zhang, C.H.Tung. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3411 (1995)
49. W.Fuss, K.K.Pushpa, W.E.Schmid, S.A.Trushin. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 60 (2002)
50. B.O.Roos, M.Merchan, R.McDiarmid, X.Xing. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5927 (1994)
51. X.Xing, A.Gedanken, A.-H.Sheybani, R.McDiarmid. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8302 (1994)
52. Z.Yoshida. *J. Photochem.*, **29**, 27 (1985)
53. Y.Inadomi, K.Morihashi, O.Kikuchi. *J. Mol. Struct.*, **434**, 59 (1998)
54. M.Z.Zgierski, F.Zerbetto. *J. Chem. Phys.*, **98**, 14 (1993)
55. V.Galasso. *Chem. Phys.*, **153**, 13 (1991)
56. K.Hirao, A.Yamashita. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 293 (1987)
57. T.Nagai, K.Fujii, I.Takahashi, M.Shimada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1673 (2001)
58. T.Nagai, I.Takahashi, M.Shimada. *Chem. Lett.*, 897 (1999)
59. L.A.Paquette, E.R.Hickey. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2313 (1994)
60. R.Gleiter, F.Ohlbach. *J. Chin. Chem. Soc.*, **43**, 117 (1996)
61. P.Laine, V.Marvaud, A.Gourdon, J.-P.Lannay, R.Argazzi, C.-A.Bignozzi. *Inorg. Chem.*, **35**, 711 (1996)
62. M.Maafl, C.Lion, J.-J.Aaron. *New J. Chem.*, **20**, 559 (1996)
63. M.Maafl, J.-J.Aaron, C.Lion. *Chem. Lett.*, 1865 (1994)
64. М.В.Прокурнина, А.Г.Казьмин, А.Ю.Зенова, С.А.Лермонтов, А.А.Борисенко, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **32**, 146 (1996)
65. А.Ю.Зенова, А.А.Борисенко, В.В.Платонов, М.В.Прокурнина, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **32**, 992 (1996)
66. В.А.Черноиванов, А.Д.Дубоносов, Л.Л.Попова, С.В.Галичев, Г.С.Бородкин, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **29**, 2148 (1993)
67. V.A.Chernoivanov, A.D.Dubonosov, V.A.Bren, V.I.Minkin, A.N.Suslov, G.S.Borodkin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **297**, 239 (1997)
68. В.А.Черноиванов, А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, В.И.Минкин, С.В.Галичев, А.Н.Суслов. *Журн. орг. химии*, **28**, 1647 (1992)
69. V.I.Minkin, V.A.Bren, V.A.Chernoivanov, A.D.Dubonosov, S.V.Galichev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **246**, 151 (1994)
70. А.Д.Дубоносов, В.А.Черноиванов, Л.Л.Попова, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 148 (1994)
71. А.Д.Дубоносов, С.В.Галичев, В.А.Черноиванов, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **37**, 77 (2001)
72. В.А.Черноиванов, А.Д.Дубоносов, В.И.Минкин, В.А.Брень, А.Э.Любарская. *Журн. орг. химии*, **25**, 443 (1989)
73. С.М.Алдошин, В.А.Брень, А.Д.Дубоносов, О.А.Козина, В.И.Минкин, В.А.Черноиванов, И.И.Чуев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 504 (1995)
74. Н.В.Васильев, А.Е.Паталаха, А.В.Бузава. В кн. *Органическая химия. Т. 23. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1992. С. 1
75. N.R.Browne, R.F.C.Brown, F.W.Eastwood, G.D.Fallon. *Aust. J. Chem.*, **40**, 1675 (1987)
76. H.Irungartinger, T.Oeser, R.Jahn, D.Kallfass. *Chem. Ber.*, **125**, 2067 (1992)
77. A.Gourdon, P.Laine. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 414 (1994)
78. А.В.Коблик, Л.А.Мурадьян, А.Д.Дубоносов, Г.П.Золотовская. *Химия гетероциклических соединений*, 307 (1990)
79. Y.Yamashita, T.Hanaoka, Y.Takeda, T.Mukai, T.Miyashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2451 (1988)
80. А.Н.Суслов, В.А.Черноиванов, А.Д.Дубоносов, О.А.Козина, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **31**, 1255 (1995)
81. V.A.Bren, V.I.Minkin, A.D.Dubonosov, V.A.Chernoivanov, V.P.Rybalkin, G.S.Borodkin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **297**, 247 (1997)
82. K.Maruyama, H.Tamiaki, S.Kawabata. *J. Org. Chem.*, **50**, 4742 (1985)
83. R.R.Hautala, J.Little, E.Sweet. *Sol. Energy*, **19**, 503 (1977)
84. N.Asai, D.C.Neckers. *J. Org. Chem.*, **45**, 2903 (1980)
85. T.Nishikubo, T.Kawashima, K.Inomata, A.Kameyama. *Macromolecules*, **25**, 2312 (1992)
86. X.S.Wang, B.W.Zhang, Y.Cao. *J. Photochem. Photobiol. A*, **96**, 193 (1996)
87. I.Nishimura, A.Kameyama, T.Nishikubo. *Macromolecules*, **31**, 2789 (1998)
88. T.Nishikubo, A.Kameyama, K.Kishi, T.Nakajima. *Macromolecules*, **27**, 1087 (1994)
89. T.Nishikubo, A.Kameyama, T.Nakajima, K.Kishi. *Polymer J.*, **24**, 1165 (1992)
90. H.Kamogawa, S.Gochou, M.Nakahara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2306 (1992)
91. A.Tsubata, T.Uchiyama, A.Kameyama, T.Nishikubo. *Macromolecules*, **30**, 5649 (1997)
92. Y.Konno, A.Kameyama, T.Nishikubo, T.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2683 (2001)
93. A.Ikeda, A.Kameyama, T.Nishikubo, T.Nagai. *Macromolecules*, **34**, 2728 (2001)
94. M.E.Wright, G.D.Allred, R.B.Wardle, L.F.Cannizzo. *J. Org. Chem.*, **58**, 4122 (1993)
95. T.Nishikubo, A.Kameyama, K.Kishi, T.Kawashima, T.Fujiwara, C.Hijikata. *Macromolecules*, **25**, 4469 (1992)
96. T.Nishikubo, C.Hijikata, T.Iizawa. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 671 (1991)
97. T.Iizawa, C.Hijikata, T.Nishikubo. *Macromolecules*, **25**, 21 (1992)
98. T.Nishikubo, A.Kameyama, K.Kishi, Y.Mochizuki. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2765 (1994)
99. N.Kawashima, A.Kameyama, T.Nishikubo, T.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1764 (2001)
100. T.Nagai, M.Shimada, T.Nishikubo. *Chem. Lett.*, 1308 (2001)
101. T.Iizawa, T.Sueyoshi, C.Hijikata, T.Nishikubo. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3091 (1994)
102. T.Iizawa, H.Ono, F.Matsuda. *React. Funct. Polym.*, **30**, 17 (1996)
103. T.Nishikubo, A.Kameyama, K.Kishi, C.Hijikata. *React. Polym.*, **24**, 65 (1994)
104. E.E.Bonfantini, D.L.Officer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1445 (1994)
105. S.Fraysia, C.Coudret, J.-P.Launay. *Eur. J. Org. Chem.*, 1581 (2000)
106. S.Takahashi, K.Samata, H.Muta, S.Machida, K.Horie. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 13 (2001)
107. S.Morino, T.Watanabe, Y.Magaya, T.Yamashita, K.Horie, T.Nishikubo. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 121 (1994)
108. R.Herges, W.Reif. *Liebigs Ann. Chem.*, 761 (1996)
109. F.Starck, P.G.Jones, R.Herges. *Eur. J. Org. Chem.*, 2533 (1998)
110. S.Nakatsuji, S.Takeuchi, T.Ojima, Y.Ogawa, H.Akutsu, J.I.Yamada. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **356**, 23 (2001)
111. S.Takeuchi, Y.Ogawa, A.Naito, K.Sudo, N.Yasuoka, H.Akutsu, J.I.Yamada, S.Nakatsuji. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **345**, 167 (2000)
112. S.Nakatsuji, Y.Ogawa, S.Takeuchi, H.Akutsu, J.I.Yamada, A.Naito, K.Sudo, N.Yasuoka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1969 (2000)

NORBORNADIENE — QUADRICYCLANE AS AN ABOITIC SYSTEM FOR ACCUMULATION OF THE SOLAR ENERGY

A.D.Dubonosov, V.A.Bren, V.A.Chernoivanov

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University
194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Fax +7(863)243–4667*

Data on the valence isomerisation of norbornadiene and its derivatives into the corresponding quadricyclanes published from 1990 to 2001 are considered and described systematically. The applicability of this reaction for accumulation of the solar energy is discussed.
Bibliography — 112 references.

Received 24th June 2002