

УДК 541.144.8

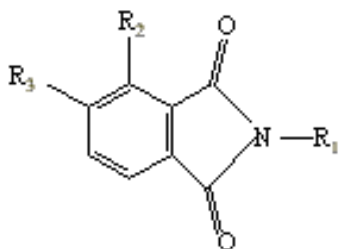
Л.Ф. Авраменко, Н.П. Ещенко, П.А. Кондратенко, Е.А. Новикова, В.Г. Сыромятников

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ ФОТОДИССОЦИАЦИИ АЗИДОВ ФТАЛИМИДА *

Проведены теоретические (квантово-химические) и экспериментальные исследования спектроскопических и фотохимических свойств азидов фталимида и спектроскопические свойства соответствующих им нитро- и аминопроизводных, а также незамещенного фталимида и продуктов фотолиза азидов. Показано, что спектры поглощения азидов формируются $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовыми переходами, а фотолиз 3- и 4-азидофталимидов осуществляется вследствие преддиссоциации энергии возбуждения молекулы в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - и триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, являющиеся практически диссоциативными. Существование барьера на потенциальной поверхности синглетного состояния приводит к тому, что диссоциация осуществляется преимущественно из триплетного состояния. Установлено, что в возбужденном состоянии молекулы азиды существуют конкурирующие с диссоциацией процессы, связанные с изменением геометрической структуры азиды (поворотом азидогруппы вокруг C–N-связи) до состояния, в котором диссоциация не осуществляется. Эти процессы снижают величину квантового выхода фотолиза 3-азидофталимида до 0.40, а 4-азидофталимида — до 0.55.

Азиды фталимидов благодаря своей светочувствительности предложены как составляющие фотополимеризующихся композиций для фоторезистов, исходные соединения для синтеза азидосодержащих полимеров на основе поливинилового спирта, светочувствительные составляющие везикулярных слоев [1]. Фотохимическим исследованиям ароматических азидов посвящено большое количество работ [2–6], однако систематическое изучение механизмов фотолиза азидов фталимида (1,3-изоиндолиндиона) и роли промежуточных и конечных продуктов их фотолиза в фоточувствительном слое и формировании изображения не проводилось.

В работе представлены исследования спектроскопических и фотохимических свойств, а также механизмов фотолиза азидов фталимида общей формулы:



I: $R_1=R_3=H$, $R_2=-N_3$; II: $R_1=R_2=H$, $R_3=-N_3$; III: $R_1=-CH_3$, $R_2=-N_3$, $R_3=H$; IV: $R_1=-CH_3$, $R_2=H$, $R_3=-N_3$.

Спектроскопические свойства соответствующих им нитро- и аминопроизводных, а также незамещенного фталимида описаны нами в работе [7].

Спектры поглощения этанольных растворов исходных соединений и конечных продуктов фотолиза в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, а также кинетика фотолиза соединений I–IV исследованы с использованием спектрофотометров Specord M-40, Specord UV-Vis и UR-20.

На рис. 1 приведены спектры поглощения 4-азидофталимида (соединение I), соответствующих нитро- и аминозамещенных и незамещенного фталимида, а также конечных продуктов фотолиза азиды. Анализ последнего спектра показывает, что в состав продуктов фотолиза входят все указанные компоненты. Наличие аминно- и нитрозамещенных фталимида среди продуктов фотолиза следовало ожидать, поскольку первичный продукт фотолиза азиды — нитрен — может захватить на себя молекулу кислорода либо два атома водорода от растворителя. В то же время, присутствие среди продуктов фотолиза незамещенного фталимида до конца остается невыясненным. Скорее всего, он образуется в результате протекания вторичных химических процессов с продуктами фотолиза азиды.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения и науки Украины.

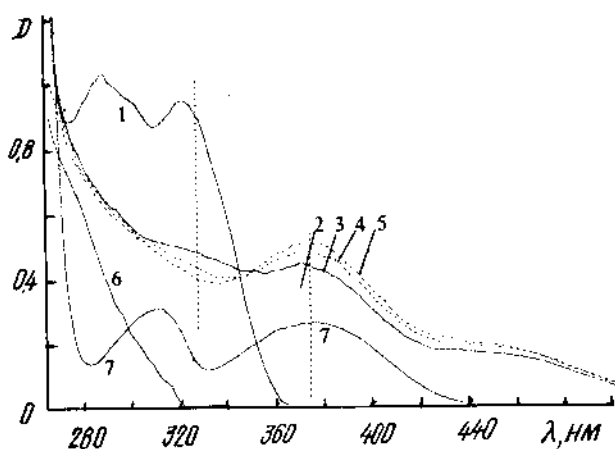


Рис. 1. Спектр поглощения 4-азидофтальимида ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (1), продукта фотолиза азидов при облучении в течение 30, 60, 90 и 120 с (2—5), а также 4-нитрофтальимида ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (6) и 4-аминофтальимида ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (7).

Измерения квантового выхода фотолиза спиртовых растворов азидов, а также полимерных слоев, содержащих азиды (в качестве полимерного связующего выступал сополимер ВМ-16), осуществлялось с использованием фильтрованного излучения ртутной лампы ($\lambda = 334$ нм). В одинаковых условиях записывалась кинетика фотолиза ферриоксалата калия ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в водном растворе 0.1 М H_2SO_4 и спиртовые растворы азидов ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и определялось характеристическое время фотолиза τ ($\frac{1}{\tau} = \frac{dD}{D dt} \Big|_{t \rightarrow 0}$). Зная концентрации азидов [A] и ферриоксалата калия [F], а также оптическую плотность исследуемого раствора на длине волны излучения $D(\lambda)$, находим:

$$\Phi_A = \Phi_F \frac{\tau_F [A]}{\tau_A [F] \{1 - \exp(-D_A(\lambda))\}}$$

Здесь учтено, что раствор ферриоксалата обеспечивает полное поглощение света. Использованная в формуле натуральная оптическая плотность превышает десятичную в 2.303 раза. В результате проведенных исследований и расчетов величины τ на различных участках спектра поглощения найдены значения квантовых выходов фотолиза азидов. Для 3-азидофтальимида $\Phi = 0.40$, а для 4-азидофтальимида $\Phi = 0.55$. Таким образом, оба азидовых соединения обладают высокой фотохимической активностью. Однако квантовый выход для 4-азидофтальимида оказался в 1.4 раза выше, чем для 3-азидофтальимида.

Для выяснения механизмов фотолиза азидов и отличия величин квантовых выходов фотолиза исследованных азидов, а также для изучения их энергетической и электронной структур и идентификации полос поглощения использовали квантово-химические расчеты (методы MNDO и AM1 [8, 9]).

Эти расчеты позволили сопоставить полосы в спектре поглощения азидов с квантовыми переходами между занятыми и свободными молекулярными орбиталями (МО), а также показать, что обе молекулы азидов представляют собой плоские структуры, причем возможны две ориентации азидогрупп. В то время как для 4-азидофтальимида обе ориентации практически равновероятны (разность энергий между двумя изомерными состояниями равна 0.004 эВ, высота барьера для перехода между состояниями — 0.184 эВ), то для 3-азидофтальимида предпочтительна ориентация, при которой азидогруппа отклонена в сторону карбонильной группы (разность энергий составляет 0.16 эВ, высота барьера для перехода в энергетически выгодное состояние — 0.134 эВ). Указанные величины потенциальных барьеров между конфигурациями азидов обеспечивают возможность установления теплового равновесия между ними при комнатной температуре, так что для 4-азидофтальимида обе конфигурации будут практически равновероятными, а для 3-азидофтальимида практически все молекулы будут в конфигурации с более низкой энергией.

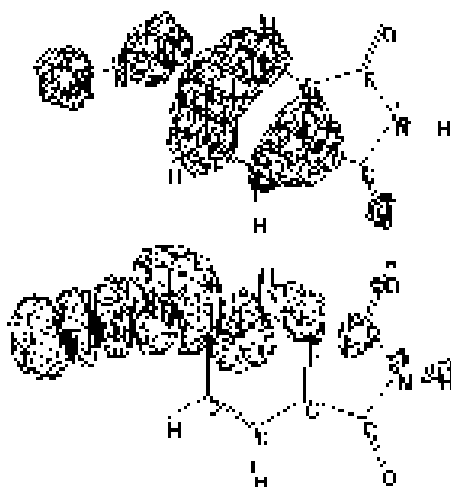
Все полосы поглощения, которые проявляются в спектре поглощения, соответствуют квантовым переходами между π -МО. Однако эти квантовые переходы не обеспечивают фотолиза азидов.

На диссоциирующей N-N-связи локализованы две молекулярные орбитали — связывающая σ -МО и разрыхляющая σ^* -МО. При этом σ -МО, образованная взаимодействием $2p_z$ -атомных орбиталей (АО) всех трех атомов азота и атома углерода, является связывающей МО по всем трем связям (C-N=N=N), в то время как σ^* -МО обеспечивает связывание по крайним связям и разрыхляет по центральной N=N-связи. Прямое $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждение обязательно приведет к диссоциации центральной связи с образованием молекулы азота и нитрена. Однако такое возбуждение возможно только при использовании излучения в далекой УФ-области спектра. В то же время оказалось, что фотохимическую активность азидов может обеспечить и квантовый переход из верхней занятой

π -МО (ВЗМО) на σ^* -МО, представляющую собой свободную МО (СМО) с № 4:



ВЗМО и СМО № 4 3-азидофтальмида,



ВЗМО и СМО № 4 4-азидофтальмида.

Для такого процесса потребуется существенно меньшая энергия возбуждения. Однако, как следует из таблицы, сила осциллятора $\pi \rightarrow \sigma^*$ -пе-

рехода незначительна, а максимум полосы поглощения для равновесной конфигурации азидов лежит в глубине интенсивного $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглощения (примерно на 40 нм дальше в коротковолновую область). Оказалось, однако, что при удлинении диссоциирующей N-N-связи энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода быстро повышается, а потенциальная поверхность $\pi\sigma^*$ -состояния пересекает поверхности $\pi\pi^*$ -состояний, то есть $\pi\sigma^*$ -состояние становится нижним энергетическим состоянием возбужденной молекулы (рис. 2). Таким образом, возбуждение молекулы в любое $\pi\pi^*$ -состояние приведет к быстрой преддиссоциации в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - либо триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояние, из которых и осуществится диссоциация молекулы. Отметим, что к такому выводу мы пришли значительно раньше [5, 6], исходя из качественных соображений по поводу образования химической связи между нитреном и молекулой азота.

Аналогичную картину мы наблюдали при исследовании таких светочувствительных азосодержащих соединений как пентазидины-1,4 [10]. При увеличении расстояния между атомами N_2 и N_3 состояния $T(\sigma\pi_1^*)$, $T(\pi\pi_1^*)$, $S(\sigma\pi_1^*)$ и $S(\pi\pi_1^*)$ характеризуются потенциальными кривыми с глубокими ямами. В то же время состояния $T(\pi\sigma^*)$, $T(\sigma\sigma^*)$, $S(\pi\sigma^*)$ и $S(\sigma\sigma^*)$ таких ям не имеют или имеют неглубокие ямы. Это очень важно, поскольку для разрыва N_2-N_3 -связи необходимо, чтобы электрон в возбужденном состоянии молекулы локализовался на σ^* -МО (в наших случаях в $T(\pi\sigma^*)$ -состоянии), локализованной на данной связи. А понижение энергии соответствующего терма при удлинении связи и обеспечивает необходимую локализацию электрона. Следовательно, для диссоциации молекулы электрон с НСМО в возбуж-

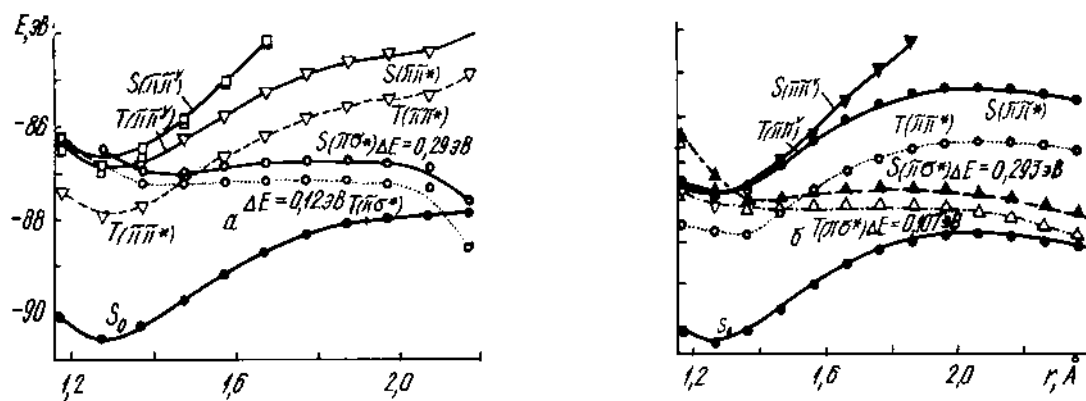


Рис. 2. Энергетические диаграммы 3-азидофтальмида (а) и 4-азидофтальмида (б) (r — длина N-N-связи).

денном состоянии молекулы должен перескочить на σ^*_{N-N} -МО, то есть, должна состояться преддиссоциация.

Существование небольшого барьера на потенциальных поверхностях $T(\pi\sigma^*)$ -состояния (0.12 и 0.11 эВ для 3- и 4-азидофталимида соответственно) не должно существенно влиять на квантовый выход фотодиссоциации при 300 К (возможное уменьшение константы скорости перехода процесса — в 40–50 раз). В то же время при 77 К константа скорости перехода из равновесного состояния уменьшится в $1.6 \cdot 10^6$ и $5.9 \cdot 10^6$ раз соответственно. Если же диссоциация протекает из неравновесного возбужденного состояния (из точки пересечения потенциальных поверхностей $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояний), роль температуры будет практически исключена. В случае синглетного $S(\pi\sigma^*)$ -состояния уже при комнатной температуре уменьшение константы скорости процесса диссоциации составляет 4 порядка, а при 77 К — 16 порядков, то есть вероятность диссоциации азидов из синглетного состояния во всех случаях мала.

Итак, высокий квантовый выход фотодиссоциации молекул азидов обусловлен $S(\pi\pi^*) \rightarrow T(\pi\sigma^*)$ -преддиссоциацией и диссоциацией из триплетного $T(\pi\sigma^*)$ -состояния. Теперь необходимо выяснить причину заметного отличия между величинами квантовых выходов фотолиза 3- и 4-азидофталимида. Из рис. 2 невозможно извлечь необходимую для этого информацию. Поэтому мы осуществили расчет потенциальных поверхностей обеих молекул азидов при вращении азидогруппы вокруг С–N-связи с тем, чтобы иметь более полное представление о форме потенциальной поверхности $S(\pi\pi^*)$ - и $T(\pi\sigma^*)$ -состояний. При этом следует ожидать, что изменение геометрии молекулы наиболее вероятно будет осуществляться в направлении градиента энергии потенциальной поверхности.

Расчет величины энергии квантового перехода от угла поворота азидогруппы относительно С–N-связи (рис. 3) показал, что после релаксации энергии возбуждения азидов в $S_1(\pi\pi^*)$ -состояние обязательно должно осуществляться вращение азидогруппы, поскольку энергия S_1 -состояния понижается вплоть до поворота азидогруппы на угол 40° . При этом снижение энергии составляет 0.55 эВ для 3-азидофталимида и 0.57 эВ для 4-азидофталимида. Аналогично, для низколежащих триплетных состояний также имеет место снижение энергии состояния. Однако угол, при котором энергия достигает

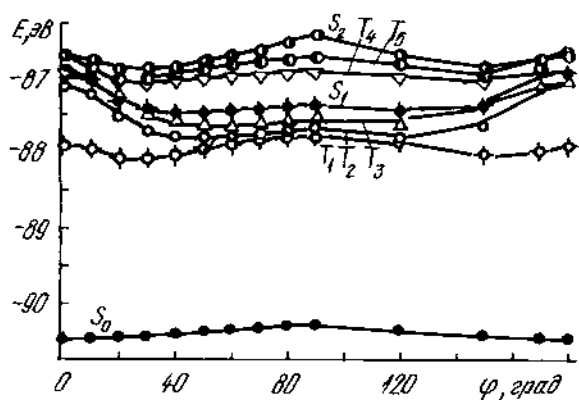


Рис. 3. Зависимость энергии основного и возбужденных состояний 4-азидофталимида от угла поворота азидогруппы вокруг С–N-связи.

минимума, несколько отличается от 40° .

При дальнейшем повороте азидогруппы (от 40° до 140°) энергия S_1 -состояния изменяется незначительно. В случае 3-азидофталимида барьер составляет всего 0.06 эВ, а 4-азидофталимида — 0.11 эВ. Следовательно, азидогруппа может осуществлять слабо заторможенные колебательные движения между двумя минимумами энергии (40° до 140°). В процессе этих движений S_1 -состояние может пересекаться с одним из триплетных состояний, что вызовет большую вероятность интерконверсии в T_1 -состояние. Интересно, что в этом состоянии высота барьера для процесса вращения азидогруппы в 3-азидофталимиде составляет 0.23 эВ, и потенциальная яма более глубокая для 25° -ой ориентации азидогруппы, то есть существует наиболее вероятная ориентация азидогруппы в T_1 -состоянии.

В случае 4-азидофталимида две наиболее вероятные ориентации оказываются примерно изоэнергетическими, а потенциальный барьер между ними составляет 0.27 эВ.

Обращает на себя внимание тот факт, что при выходе азидогруппы из плоскости молекулы симметрия молекулы понижается, вследствие чего пересечение уровней энергии различных состояний оказывается невозможным вследствие проявления резонанса между ними. В итоге при малых длинах диссоциирующей связи нижнее триплетное состояние представлено $T(\pi\pi^*)$ -состоянием, при удлинении связи оно смешивается с $T(\pi\sigma^*)$ -состоянием, а затем становится чистым $T(\pi\sigma^*)$ -состоянием. Такая природа нижнего триплетного состояния обуславливает наличие высокого потенциального барьера при удлинении связи.

Рассчитанные и экспериментальные данные по структуре спектров поглощения 3- и 4-азидофтальимида

Азид	$S_0 \rightarrow T_n$ -возбуждение		$S_0 \rightarrow S_n$ -возбуждение			
	λ , нм	Квантовый переход	λ , нм	$f_{\text{теор}}^*$ $\epsilon_{\text{эксп}}$	Квантовый переход	
I 3-Азидофтальимид	466.9	$\pi_{\text{PhN}_3} \rightarrow \pi$ ($-1 \rightarrow 0, -1 \rightarrow 1$) ($S_0 \rightarrow T_1$)	341.3	0.151	$-1 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_1$)
			331.1	0.0005	$-1 \rightarrow 2$	$\pi \rightarrow \pi_{N_3}^y$ ($S_0 \rightarrow S_2$)
		311.8	0.096	$-1 \rightarrow 1, -2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_3$)	
		302.4	0.0016	$-1 \rightarrow 4$	$\pi \rightarrow \sigma$ ($S_0 \rightarrow S_4$)	
	329.0	$\pi \rightarrow \sigma$ ($-1 \rightarrow 4$) ($S_0 \rightarrow T_3$)	262.4	0.369	$-2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_5$)
			231.8	0.354	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_6$)
			215.3	0.698	$-1 \rightarrow 3, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_7$)
			206.4	0.763	$-1 \rightarrow 3, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_8$)
			335	4000		($S_0 \rightarrow S_1$)
			260	10800		($S_0 \rightarrow S_5$)
II 4-Азидофтальимид	497.7	$\pi \rightarrow \pi$ ($-1 \rightarrow 0$) ($S_0 \rightarrow T_1$)	346.6	0.0007	$-1 \rightarrow 2$	$\pi \rightarrow \pi_{N_3}^y$ ($S_0 \rightarrow S_1$)
			334.7	0.316	$-1 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_2$)
			299.8	0.0004	$-1 \rightarrow 4$	($S_0 \rightarrow S_3$)
			246.3	0.527	$-1 \rightarrow 1, -2 \rightarrow 0, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_5$)
	324.1	$\pi \rightarrow \sigma$ ($-1 \rightarrow 4$) ($S_0 \rightarrow T_3$)	237.2	0.411	$-2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_6$)
			219.4	0.622	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_7$)
			209.6	0.615	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi$ ($S_0 \rightarrow S_8$)
			323	4000		($S_0 \rightarrow S_2$)
			252	25500		($S_0 \rightarrow S_4$)
			237	17500		($S_0 \rightarrow S_5-S_8$)

С другой стороны, поскольку суммарная энергия конечных продуктов фотолиза азидов не зависит от угла поворота азидогруппы относительно C–N-связи, то снижение энергий возбужденных синглетного и триплетных состояний при повороте азидогруппы должно привести к заметному увеличению величины энергетического барьера для процесса разрыва N–N-связи из наиболее вероятной ориентации азидогруппы в T_1 -состоянии по сравнению с рассмотренным выше случаем диссоциации плоской молекулы азиды. И действительно, в случае 3-азидофтальимида высота барьера для диссоциации из T_1 -состояния равна 0.4, а из S_1 -состояния — 0.45 эВ. Аналогично, в случае 4-азидофтальимида эти величины составляют 0.39 и 0.32 эВ соответственно. Наличие такого барьера способно существенно затормозить или пол-

ностью остановить процесс диссоциации молекулы, вследствие чего безызлучательные процессы релаксации возбуждения молекулы приведут к существенному понижению квантового выхода фотолиза азидов.

Оценки показывают, что в случае диссоциации возбужденной молекулы именно из наиболее вероятной конфигурации молекулы в T_1 -состоянии следовало бы ожидать незначительного квантового выхода фотолиза азидов. Однако, если он все же присутствует, то квантовый выход фотолиза 4-азидофтальимида будет несколько выше, чем 3-азидофтальимида (меньше барьеры на пути разрыва связи). Наличие же высокого квантового выхода свидетельствует о том, что основным каналом фотолиза азидов является диссоциация молекулы из нетермализованного состояния, то есть процессы

диссоциации начнутся практически сразу же после преддиссоциации из S_1 - в $T(\pi\sigma^*)$ -состояние (пересечение потенциальных поверхностей этих состояний осуществляется в минимуме S_1 -состояния для обоих азидов). Конкурирующим процессом для диссоциации будет поворот азидогруппы. Если считать, что преддиссоциация азидов осуществляется с вероятностью w_1 , а поворот азидогруппы с вероятностью w_2 , причем поворот азидогруппы устраняет возможность диссоциации молекулы, тогда величина квантового выхода фотолиза азидов определится соотношением: $\phi = w_1/(w_1+w_2)$. Отсюда следует, что для 3-азидофталамида соотношение $w_1/w_2 = 0.67$, а для 4-азидофталамида — 1.22, то есть в первом случае поворот азидогруппы оказался относительно ускоренным.

Исследования фотохимических свойств растворов азидов III и IV показало, что введение метильного заместителя в положение 1 практически не влияет на спектроскопические характеристики и механизмы фотолиза азидов.

Таким образом, в настоящей работе в результате экспериментальных и теоретических исследований фотохимических свойств 3- и 4-азидофталамида показано, что спектры поглощения азидов формируются $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовыми переходами. Фотолиз 3- и 4-азидофталамидов осуществляется вследствие преддиссоциации энергии возбуждения молекулы в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - и триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, являющиеся практически диссоциативными. Существование небольшого барьера на потенциальных поверхностях триплетного состояния (0.12 и 0.11 эВ для 3- и 4-азидофталамида соответственно) влияет несущественно на процесс диссоциации N–N-связи при 300 К, в то же время при 77 К уменьшение константы скорости диссоциации из равновесного состояния достигнет $1.6 \cdot 10^6$ и $5.9 \cdot 10^6$ раз соответственно, что полностью исключит такой механизм фотолиза азидов. Влияние температуры на процессы фотолиза практически исключается, если диссоциация протекает из неравновесного $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, то есть из точки пересечения $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T(\pi\sigma^*)$ -состояний. Вероятность диссоциации азидов из синглетного $S(\pi\sigma^*)$ -состояния во всех случаях мала. Конкурирующим с процессами каналом диссоциации выступает поворот азидогруппы в $S_1(\pi\pi^*)$ -состоянии, приводящий к дополнительной локализации возбуждения молекулы и увеличению потенциального барьера для процесса диссоциации. Взаимодействие между

азидогруппой и атомом кислорода в молекуле 3-азидофталамида ускоряет конкурирующий процесс поворота азидогруппы, что обеспечивает относительное уменьшение квантового выхода фотолиза этого азидов по сравнению с 4-азидофталамидом.

РЕЗЮМЕ. Проведені теоретичні (квантово-хімічні) і експериментальні дослідження спектроскопічних і фотохімічних властивостей азидів фталіміду і спектроскопічні властивості відповідних їм нітро- та амінопохідних, а також незаміщеного фталіміду та продуктів фотолізу азидів. Показано, що спектри поглинання азидів формуються $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовими переходами, а фотолиз 3- і 4-азидофталамідів здійснюється внаслідок преддисоціації енергії збудження молекули в синглетний $S(\pi\sigma^*)$ - і триплетний $T(\pi\sigma^*)$ -стан, які є практично диссоціативними. Існування бар'єру на потенціальній поверхні синглетного стану приводить до того, що дисоціація здійснюється переважно з триплетного стану. Встановлено, що в збудженому стані молекули азиду існують конкуруючі з дисоціацією процеси, пов'язані зі зміною геометричної структури азиду (поворотом азидогрупи навколо C–N-зв'язку) до стану, в якому дисоціація не здійснюється. Ці процеси знижують величину квантового виходу фотолізу 3-азидофталаміду до 0.40, а 4-азидофталаміду — до 0.55.

SUMMARY. In this work theoretical (quantum-chemical) and experimental researches of spectroscopic and photochemical properties of azides of phthalimide and spectroscopic properties corresponding nitro- and amino-derivatives, and also non-substituted phthalimides and products of azides photolysis are carried out. The spectra of absorption azides is shown to be formed $\pi \rightarrow \pi^*$ -quantum transitions, and photolysis 3- and 4-azidophthalimides is carried out owing to pre-dissociation of energy of excitation of a molecule in singlet $S(\pi\sigma^*)$ - and triplet $T(\pi\sigma^*)$ -condition being practically dissociative. The existence of a barrier on a potential surface of a singlet condition results that singlet is carried out mainly from a triplet condition. In the excited condition a molecule azide competing dissociative processes connected with changes of geometrical structure of azide (by reversion of azidogroup around C–N bond) is shown to exist up to a condition, in which dissociation is failed. These processes reduce value of a quantum yield of photolysis of 3-azidophthalimide up to 0.40, and 4-azidophthalimide up to 0.55.

1. Пат. США 4197133. -Опубл. 08.04.1980.
2. Грицан Н.П., Черепанова Е.В., Плац М.С. // Оптика и спектроскопия. -1997. -**83**, № 5. -С. 806.
3. Грицан Н.П., Притчина Е.А. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 5. -С. 910—939.
4. Вудька М.Ф., Зубина Т.С. // J. of molecular Structure. -1997. -**419**. -Р.191.
5. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Починок А.В. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. -1981. -Вып. 12. -С. 93—98.

6. Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. // Там же. -1988. -Вып. 19. -С. 30—35.
7. Авраменко Л.Ф., Кондратенко Н.П., Григоренко Т.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -64, № 9. -С. 53—61.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -99, № 10. -P. 4899—4907.

9. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. -1985. -107, № 13. -P. 3902—3909.
10. Kondratenko N.P., Avramenko L.F., Kondratenko P.A., Syromyatnikov V.G. // Functional Materials. -2000. -7, № 4(1). -P. 613—618.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.10.2003

УДК 541.64+542.943+66.094.38

Н.И. Лицов, В.И. Николаевская, А.Н. Лицов

ФОТОГЕНЕРИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ

Методом определения периода индукции (τ) термоокисления ПЭП, содержащих 1,4-НХ в качестве фотосенсибилизатора шивания, установлено, что при УФ-облучении образуются два стабильных привитых фотопродукта, отнесенных к полухинону и восстановленному НХ, которые проявляют свойства антиоксидантов. Изучена зависимость τ от концентрации фотогенерированных форм, определены верхняя и нижняя критические концентрации антиоксидантов, соответственно равные 0.018 и 0.004 моль/кг. Вычислено, что эффективная энергия активации окисления (E) при 400—433 К равна 76 кДж/моль, при температурах 433—460 К — 180 кДж/моль, а эффективная константа скорости расходования полухинона при 423 К соответствует $k_3 = (4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Длительная эксплуатация полиэтиленовых пленок (ПЭП) различного назначения возможна лишь при введении в их состав специальных добавок (антиоксидантов), снижающих скорость их старения при повышенных температурах.

Ранее [1] нами было установлено, что при осуществлении фотосенсибилизированного нафтохинонами (НХ) шивания ПЭП происходит как шивание ПЭП, так и повышение их стойкости к термоокислению. Исследование термоокислительной деструкции ПЭП, фотохимически сшитых в присутствии других хинонов и карбонилсодержащих ароматических соединений, показало, что устойчивость таких пленок к термоокислению, по сравнению с несшитыми, как правило, падает [2]. Лишь в присутствии НХ и его производных (2,3-дихлорнафтохинона) повышается стойкость фотооблученного ПЭ к термоокислению [1, 2]. При этом антиоксидантами выступают продукты фотопревращения сенсибилизатора шивания.

При промышленном производстве модифицированных ПЭП это свойство является ценным, так как отпадает необходимость проведения двухстадийного процесса — сначала модификации, а затем введения антиоксидантов. Фотоинициатор шивания ПЭП в процессе фото-

реакции превращается в стабилизатор термоокисления. Основное отличие такого способа "введения" антиоксидантов от общепринятых заключается в прививке фотопродукта к макромолекулам ПЭ при УФ-облучении фотоинициатора шивания ПЭ [1, 3]. Именно это свойство устраняет миграцию антиоксиданта на поверхность ПЭП (например, при длительном хранении) и уменьшение срока эксплуатации изделий.

Как известно [4], для полимерной матрицы характерно явление нивелировки реакционной способности стабилизаторов в пределах одного класса. Поэтому изменение их строения, введение заместителей, относительно слабо изменяют их реакционную способность в твердом полимере и при подборе стабилизаторов на первый план выступают такие их характеристики, как совместимость с полимером, летучесть, химическая стойкость в условиях переработки и эксплуатации. Привитой стабилизатор отвечает всем этим требованиям.

В этой связи представляется целесообразным исследовать общие закономерности термоокислительной деструкции ПЭП в присутствии привитого фотогенерированного антиоксиданта и сравнить с обычными ингибированными про-

© Н.И. Лицов, В.И. Николаевская, А.Н. Лицов, 2005