



С.Ю. Шавшукова



Н.Н. Михайлова

К фотохимическим относятся химические реакции, которые инициируются воздействием света. В фотохимии главным образом используется диапазон длин волн, включающий ультрафиолетовую и видимую часть спектра, примерно 100–700 нм. Поглощение веществом фотона вызывает квантовый переход молекулы из основного электронного состояния в возбужденное. Происходит фотоионизация, то есть отщепление от молекулы электрона и образование радикала. В возбужденном состоянии молекулы имеют более высокую реакционную способность, в связи с чем осуществляются химические превращения, часто невозможные в отсутствие светового воздействия. Многие фотохимические реакции отличаются высокой избирательностью, что связано с особенностями электронного строения возбужденного состояния молекул.

Влияние света на химические реакции впервые исследовал химик Теодор Гротгус, который в 1818 г. сформулировал первый закон фотохимии: химическое действие может произвести только свет, который поглощается данными реагирующими молекулами. Так, например, водород не поглощает видимый свет, а хлор поглощает только фиолетовые и синие лучи. Поскольку к такому же выводу одновременно пришел ученый Дрепер, то первый фотохимический закон получил название закона Гротгуса – Дрепера.

В начале XX в. физиками А. Эйнштейном и И. Штарком был сформулирован второй закон фотохимии, в соответствии с которым первичный фотохимический акт происходит под действием одного кванта света – фотона [1].

В России большой вклад в развитие фотохимии внес академик АН СССР П.П. Лазарев, который исследовал кинетику фотохимических процессов и фотохимические реакции красителей [2].

Большой объем научных исследований в области фотохимии был выполнен в научных организациях Башкирии. Так, в период эвакуации Украинской ССР

УДК 547.313 + 542.943
DOI 10.46698/j5547-1548-4391-m

НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА Г.А. ТОЛСТИКОВА

Фотохимические превращения органических соединений

С.Ю. Шавшукова*, Н.Н. Михайлова**

Аннотация. В работе рассмотрены результаты исследований фотохимических реакций, полученные в научной школе академика РАН Г.А. Толстикова. Приведена краткая история создания и развития фотохимии, изучения фотохимических процессов в научно-исследовательских организациях Башкирии в период 1940–1980-х гг.

Ключевые слова: Башкирия, Г.А. Толстикова, малиновый ангидрид, научная школа, фотохимия.

Академии наук в 1941–1943 гг. в Уфе под руководством доктора химических наук, крупного специалиста в области органических красителей А.И. Киприанова проводились фотохимические исследования, осуществлен синтез новых циановых красителей, в том числе обладающих фотосенсибилизационными свойствами [3].

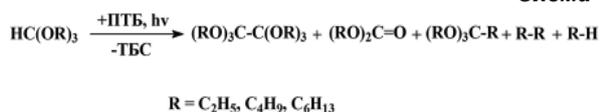
В 1960-х гг. в лаборатории химической физики в Уфимском институте химии под руководством член-корр. РАН В.П. Казакова проводились исследования хемилюминисценции, химии возбужденных состояний, в том числе процессы образования возбужденных молекул и комплексных ионов *d*- и *f*-элементов в химических, фотохимических и радиационно-химических реакциях [4].

Проф. В.Д. Комиссаров с сотрудниками занимался проблемами кинетики и фотохимии жидкофазных окислительных и радикальных процессов, исследовал химические процессы с участием озона, органических триоксидов, сульфонадикислот, оксидов серы и азота [5].

В 1970–1980-х гг. под руководством член-корр. АН СССР С.Р. Рафикова проводились исследования по применению светового воздействия в химии полимеров [6].

В 1980-х гг. комплексные исследования в области фотохимических превращений ортоэфиров, их аналогов и производных были выполнены Ю.К. Хекимовым. Найдено, что при фотохимическом разложении перекиси третбутила (ПТБ) в среде линейных ортоэфиров образуются гексаалкоксиэтаны, диалкилкарбонаты, эфиры высших карбоновых кислот, алканы и третбутиловый спирт (ТБС) (схема 1).

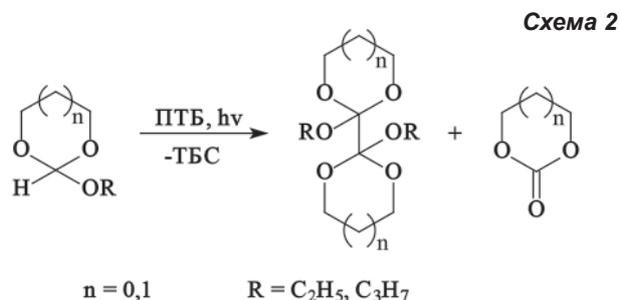
Схема 1



* Шавшукова Светлана Юрьевна – д. т. н., профессор ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (sshavshukova@mail.ru).

** Михайлова Наталья Николаевна – к. х. н., доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ximik2008@mail.ru).

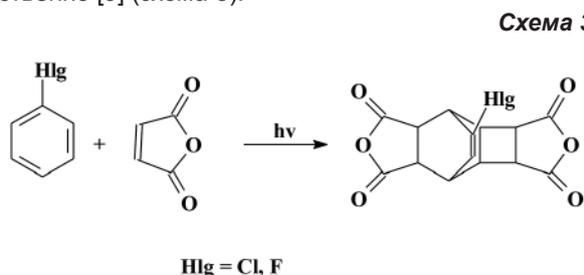
При исследовании фотохимических превращений циклических ортоэфиров в качестве основных продуктов были получены димеры – 2,2'-би(2-алкокси-1,3-диоксациклоалканы) и циклические карбонаты (схема 2).



Полученные в результате фотохимических реакций димеры азот- и серусодержащих аналогов ортоэфиров обладают ингибирующей, акарицидной, гербицидной и другими видами активности [7].

В продолжение работ по анализу и обобщению исследований, выполненных в научной школе академика РАН Г.А. Толстикова [8], далее рассмотрены результаты реакций фотоприсоединения малеинового ангидрида к различным органическим молекулам, изученные в 1970-х гг. В.Ш. Шайхразиевой, Р.С. Еникеевым, Е.В. Тальвинским и др.

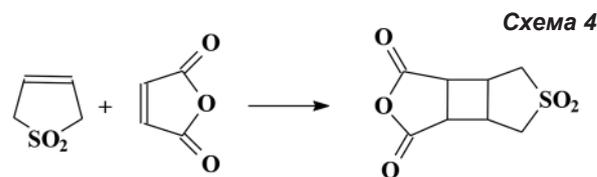
Сотрудниками научной школы, при УФ-облучении в кварцевом реакторе малеинового ангидрида в хлор- и фторбензоле, были получены ранее не описанные в литературе фотоаддукты: бисангидрид 7-хлортрицикло[4,2,2,0,2,5] дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и бисангидрид 7-фтортрицикло[4,2,2,0,2,5] дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты соответственно [9] (схема 3).



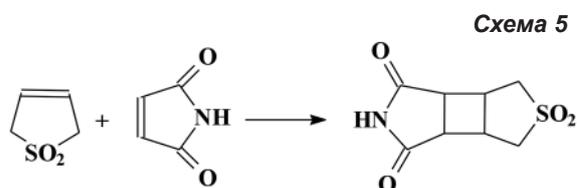
В ходе проведенных исследований обнаружено, что на выход аддуктов в значительной степени влияет концентрация исходного галоидбензола: его избыток увеличивает селективность процесса, тем самым снижается количество побочных продуктов и облегчается выделение целевого соединения. Существенный эффект на увеличение выхода аддуктов оказала замена малеинового ангидрида на малеинимид: выход увеличился в 10 раз [10].

Известны фотоиницирующие свойства органических соединений серы, поэтому успешно протекает под действием света присоединение малеинового ангидрида к сульфолону-3 с получением

ангидрида 3-сульфоцикло[3,2,0]гептан-6,7-дикарбоновой кислоты, выход которой составил 45 % (схема 4).

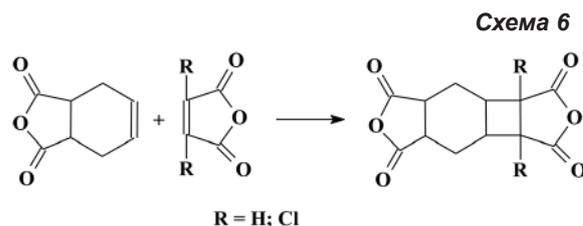


Восстановлением полученной кислоты могут быть получены различные соединения, а реакция сульфолена-3 с малеинимидом приводит к 55 %-му выходу имида 3-сульфоцикло[3,2,0]гептан-6,7-дикарбоновой кислоты [11, 12] (схема 5).



Развивая полученные в предыдущей работе результаты, авторы пришли к заключению, что реакция присоединения малеинового ангидрида к сульфолону протекает неоднозначно: возможны пути протекания циклоприсоединения с предшествующей изомеризацией сульфолена-3 в сульфолен-2 [13].

Также впервые были исследованы под действием УФ-облучения реакции присоединения малеинового и дихлормалеинового ангидрида к Δ^4 -тетрагидрофталевому ангидриду с получением производных диангидрида бицикло[4,2,0]октан-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты с выходом 30–35 % [14] (схема 6).



Найдено, что диметилмалеиновый ангидрид в реакции с Δ^4 -тетрагидрофталевым ангидридом не образует подобного аддукта, а димеризуется с образованием диангидрида тетраметилциклобутантетракарбоновой кислоты.

В настоящее время исследования различных процессов под действием света не утратило своей актуальности и практической значимости, поскольку фотохимические реакции лежат в основе многих физиологических и биохимических процессов. В современной химии важной практической областью применения светового воздействия является синтез, модификация и деструкция полимеров [15, 16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии. – М.: Мир, 1991. 304 с.
2. Лазарев П.П. Основы учения о химическом действии света. В 3-х частях. – Петроград: Научно-техн. изд-во, 1919–1920.
3. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – Киев.: Наукова думка, 1979. 666 с.
4. Хурсан С.Л., Антипин В.А. Становление научной тематики лаборатории химической физики Института органической химии Уфимского научного центра РАН // Вестник Башкирского университета, 1914. Т. 19, № 3. С. 1101–1111.
5. Комиссаров В.Д., Саитова М.А. Реакция обрыва цепи в жидкофазном сульфокислении n-декана // Доклады АН СССР. 1975. Vol. 221, №1. P.123–125.
6. Леплянин Г.В., Рафиков С.Р., Варисова Э.Г. Корчев О.И., Галин Ф.З. О кинетике полимеризации, фотоиницированной дисульфидами, участвующими в обрыве цепей. / Высокомолек. соед. Сер. А. 1976. Т. А18, № 3. С. 597–601.
7. Хекимов Ю.К. Синтез и фотохимические превращения ортоэфиров и их гетеро-аналогов. Автореф. дисс.... докт. хим. наук. – Уфа: УГНТУ, 1988. 49 с.
8. Шавшукова С.Ю., Михайлова Н.Н. Научная школа академика РАН Г.А. Толстикова. Сообщение 1. Озонлиз алкенов и изучение реакций полифункциональных соединений // Вестник Владикавказского научного центра. 2020. Т. 20, № 1. С. 22–26.
9. Шайхразиева В.Ш., Еникеев Р.С., Толстик Г.А. Фотоиницированное присоединение малеинового ангидрида к хлор- и фторбензолам // Журнал органической химии. 1971. Т. VII, вып. 10. С. 237.
10. Шайхразиева В.Ш., Тальвинский Е.В., Толстик Г.А., Шакирова А.М. Фотоиницированное присоединение малеинового ангидрида к галоидбензолам // Журнал органической химии. 1973. Т. IX, вып. 7. С. 1452–1458.
11. Шайхразиева В.Ш., Еникеев Р.С., Толстик Г.А. Фотоиницированное присоединение малеинового ангидрида и его производных к сульфолону-3 // Журнал органической химии. 1971. Т. VII, вып. 8. С. 14.
12. Фотохимический синтез некоторых 3-сульфонобисцикло[3,2,0]гептанов: научное издание / В.Ш. Шайхразиева, Р.С. Еникеев, Г.А. Толстик // Орган. соед. серы. – Рига, 1980. Т. 2. С. 150–156.
13. Шайхразиева В.Ш., Еникеев Р.С., Толстик Г.А. Фотоиницированное присоединение малеинового ангидрида и его производных к сульфолону-3 // Журнал органической химии. 1972. Т. VIII, вып. 2. С. 377–382.
14. Шайхразиева В.Ш., Еникеев Р.С., Толстик Г.А. Фотохимический синтез ди-ангидридов бисцикло[4,2,0]октан-1,2,4,5-тетракарбонных кислот // Журнал органической химии. 1971. Т. VII, вып. 9. С. 1994–1995.
15. Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Шишлов Н.М., Колесов С.В., Муринов Ю.И., Монаков Ю.Б. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии алифатических сульфоксидов [Электронный ресурс] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2007. № 5 С. 69–71. Режим доступа: <https://rucont.ru/efd/265668>
16. Сафонов В.В. Фотохимия полимеров и красителей. – СПб: Научные основы и технологии, 2014. 296 с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-411-020019 «История академических научных школ Республики Башкортостан по химии и их вклад в развитие отечественного ТЭК»).

SCIENTIFIC SCHOOL OF ACADEMICIAN G. A. TOLSTIKOV.
PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

S.Yu. Shavshukova*, N.N. Mikhailova**

* Dr., professor. Ufa State Petroleum Technical University (sshavshukova@mail.ru).

** PhD, Associate Professor. Ufa State Oil Technical University (ximik2008@mail.ru).

Abstract. The paper considers the results of the research on photochemical reactions obtained at the scientific school of academician of the Russian Academy of Sciences G.A. Tolstikov. A brief history of the creation and development of photochemistry and the study of photochemical processes in research organizations in Bashkiriya during the 1940s-1980s are given.

Keywords: Bashkiriya, G.A. Tolstikov, maleic anhydride, scientific school, photochemistry.

REFERENCES

1. Uejn R. Osnovy i primeneniye fotohimii. – M.: Mir, 1991. 304 s.
2. Lazarev P.P. Osnovy ucheniya o himicheskom dejstvii sveta. V 3-h chastyakh. – Petrograd: Nauchno-tekhn. izd-vo, 1919–1920.
3. Kiprianov A.I. Cvet i stroeniye cianinovykh krasitelej. – Kiev.: Naukova dumka, 1979. 666 s.
4. Hursan S.L., Antipin V.A. Stanovleniye nauchnoj tematiki laboratorii himicheskoy fiziki Instituta organicheskoy himii Ufimskogo nauchnogo centra RAN // Vestnik Bashkirskogo universiteta, 1914. T. 19, № 3. S. 1101–1111.
5. Komissarov V.D., Saitova M.A. Reakciya obryva cepi v zhidkofaznom sul'fo-okislenii n-dekana // Doklady AN SSSR. 1975. Vol. 221, №1. R. 123–125.
6. Leplyanin G.V., Rafikov C.P., Varisova E.G. Korchev O.I., Galin F.Z. O kinetike polimerizatsii, fotoiniitsirovannoy disulfidami, uchastvuyushchimi v obryve cepej. / Vysokomolekul. soedin. Ser. A. 1976. T. A18, № 3. S. 597–601.
7. Hekimov YU.K. Sintez i fotohimicheskie prevrashcheniya ortoefirov i ih getero-analогоv. Avtoref. diss.... dokt. him. nauk. – Ufa: UGNTU, 1988. 49 s.
8. SHavshukova S.YU., Mihajlova N.N. Nauchnaya shkola akademika RAN G.A. Tolstikova. Soobshcheniye 1. Ozonoliz alkenov i izucheniye reakcij polifunktsional'nykh soedinenij // Vestnik Vladikavkazskogo nauchnogo centra. 2020. T. 20, № 1. S. 22–26.
9. SHajhrazieva V.SH., Enikeev R.S., Tolstikov G.A. Fotoinitsirovannoe prisoedineniye maleinovogo angidrida k hlor- i ftorbenzolanam // ZHurnal organicheskoy himii. 1971. T. VII, vyp. 10. S. 237.
10. SHajhrazieva V.SH., Tal'vinskij E.V., Tolstikov G.A., SHakirova A.M. Fotoinitsirovannoe prisoedineniye maleinovogo angidrida i maleinimida k galojdbenzolanam // ZHurnal organicheskoy himii. 1973. T. IX, vyp. 7. S. 1452–1458.
11. SHajhrazieva V.SH., Enikeev R.S., Tolstikov G.A. Fotoinitsirovannoe prisoedineniye maleinovogo angidrida i ego proizvodnykh k sul'folonu-3 // ZHurnal organicheskoy himii. 1971. T. VII, vyp. 8. S. 14.
12. Fotohimicheskij sintez nekotorykh 3-sul'fonobisiciklo[3,2,0]heptanov: nauchnoye izdaniye / V.SH. SHajhrazieva, R.S. Enikeev, G.A. Tolstikov // Organ. soedin. seriy. – Riga, 1980. T. 2. S. 150–156.
13. SHajhrazieva V.SH., Enikeev R.S., Tolstikov G.A. Fotoinitsirovannoe prisoedineniye maleinovogo angidrida i ego proizvodnykh k sul'folonu-3 // ZHurnal organicheskoy himii. 1972. T. VIII, vyp. 2. S. 377–382.
14. SHajhrazieva V.SH., Enikeev R.S., Tolstikov G.A. Fotohimicheskij sintez di-angidridov bishciklo[4,2,0]oktan-1,2,4,5-tetrakarboonykh kislot // ZHurnal organicheskoy himii. 1971. T. VII, vyp. 9. S. 1994–1995.
15. Battalov E.M., Prochuhan YU.A., SHishlov N.M., Kolesov S.V., Murinov YU.I., Monakov YU.B. Fotopolimerizatsiya metilmetakrilata v prisutstvii alifatsicheskikh sul'foksidov [Elektronnyj resurs] // Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2007. № 5 S. 69–71. Rezhim dostupa: <https://rucont.ru/efd/265668>
16. Safonov V.V. Fotohimiya polimerov i krasitelej. – SPb: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2014. 296 s.