

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 1, 2022 г.

25 ЛЕТ ЦФ РАН

Основные итоги научной деятельности центра фотохимии РАН <i>М. В. Алфимов</i>	3
Разработка мультихромофорных супрамолекулярных устройств и машин <i>С. П. Громов, М. В. Алфимов, А. К. Чибисов</i>	5
Органическая фотохромика <i>В. А. Барачевский</i>	16
Хемосенсор с “включением” люминесценции для детектирования паров аммиака <i>Н. В. Петроченкова, А. Г. Мирочник, Т. Б. Емелина, Д. С. Ионов, И. В. Ионова, В. А. Сажников</i>	22
Флуоресцентные хемосенсорные материалы <i>В. А. Сажников, Д. С. Ионов, М. В. Алфимов</i>	27

ФОТОХИМИЯ

Моделирование реакции взаимодействия нитробензола с олефинами. Влияние донорных и акцепторных заместителей <i>С. Д. Плехович, С. В. Зеленцов, Ю. В. Минасян, И. Т. Гримова</i>	38
---	----

ФОТОКАТАЛИЗ

Неорганический рутениевый катализатор фотоиндуцированного окисления воды в искусственном фотосинтезе <i>В. Ю. Ильященко, З. М. Джабиева, Т. А. Савиных, Л. В. Авдеева, Т. С. Джабиев</i>	45
---	----

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Оценка поглощаемой дозы в защитном стекле при воздействии потоков ионизирующего излучения <i>С. В. Цаплин, С. А. Большев</i>	50
Влияние гамма-облучения на свойства одностенных углеродных нанотрубок, полученных методом CVD-синтеза <i>А. Г. Рябенко, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, В. Г. Басу, О. М. Жигалина, Н. Н. Дремова</i>	59

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Исследование импульса отдачи газообразных продуктов ИК-лазерной абляции политетрафторэтилена <i>И. А. Фролов, С. Р. Аллаяров, Е. М. Толстопятов, А. В. Уткин, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, В. М. Макаренко</i>	64
--	----

ПЛАЗМОХИМИЯ

Синтез декорированных углеродных структур с инкапсулированными компонентами при действии низковольтных электрических разрядов <i>И. В. Бодриков, Е. Ю. Титов, А. В. Воротынцева, В. И. Пряхина, Д. Ю. Титов</i>	70
--	----

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ**

Фотофизические и структурные характеристики энантиомеров
металлоценов дикарборанилов

Г. В. Лукова, А. А. Милос

81

УДК 541.14

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЦЕНТРА ФОТОХИМИИ РАН

© 2022 г. М. В. Алфимов*

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, 7а, корп. 1, Москва, 119421 Россия

*E-mail: alfimov@photonics.ru

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119322010028

8 октября 1996 г. Постановлением Президиума Российской Академии Наук № 163 на базе отдела фотохимии Института химической физики им. Н.Н. Семенова был образован Центр Фотохимии РАН. Этому решению предшествовал долгий период развития исследований большого коллектива ученых отдела фотохимии, который был создан в 1987 г. Совместным Решением АН СССР и Министерства Химической промышленности № 618/139 во исполнение постановления Секретариата ЦК КПСС и постановления Совета Министров СССР № 65. Основной задачей было проведение фундаментальных и прикладных исследований, направленных на поиск принципов создания нового поколения цветных галогеносеребрянных и несеребрянных светочувствительных материалов. Заказчиком и потребителем знаний была отечественная химико-фотографическая промышленность. За период 1987–1990 гг. был сформирован коллектив около 200 научных сотрудников, в том числе и за счет приглашения в отдел специалистов из других институтов Москвы, и выполнен большой цикл фундаментальных и прикладных исследований, но наступил 1991 г. и государственный заказчик и потребитель наших знаний Минхимпром исчез и с ним исчез спрос на эти знания и финансовая поддержка. Вскоре отечественной химико-фотографической промышленности не стало. В эти же годы на смену светочувствительным химическим материалам пришла электроника и спрос на них в мире в целом упал.

Какое-то время мы продолжали начатые работы, но было ясно, что необходимо сворачивать прикладные исследования и фокусировать свое внимание на фундаментальных задачах, поскольку появившиеся новые государственные научные фонды финансировали только фундаментальную науку. Важный вывод, который мы сделали из опыта исследования по созданию светочувстви-

тельных материалов состоял в том, что управляя структурой и химическим составом материала можно целенаправленно изменять направление и эффективность фотофизических и фотохимических процессов. Однако, как правило, конкретные решения в фотографии были найдены эмпирическим путем и многие общие закономерности оставались непонятыми. Поиск связи архитектуры упаковки молекул в материале и свойств материалов был для нас интересной задачей. При выборе новых направлений мы опирались также на анализ прогнозов развития химической науки в ближайшем будущем. Одним из таких “горячих” направлений в тот период становилась супрамолекулярная химия, центральным объектом исследований которой являются самоорганизующиеся ансамбли молекул – супрамолекулярные системы. Именно за достижения в этой области в 1987 г. была присуждена Нобелевская премия по химии и это обстоятельство подтолкнула нас сделать это направление основным.

Для созданного в 1996 г. Центра Фотохимии РАН Президиум РАН определил два следующих направления:

- структура, динамика и фотохимия супрамолекулярных систем;
- разработка научных основ фотоуправляемых химических систем.

Основным полем исследований Центра фотохимии становится сегмент супрамолекулярной химии – супрамолекулярная химия фотоактивных молекул. Речь шла о задаче построения функциональных супрамолекулярных систем, способных при поглощении света перемещать фрагменты молекул или целые молекулы внутри супрамолекулярной системы, реализовывать химические превращения одной или нескольких молекул входящих в супрамолекулярную систему, преобразовывать поглощенную энергию света в излу-

чение более высокой или более низкой частоты, накапливать энергию света, изменять спектр излучения при связывании супрамолекулярной системы с другими молекулами и т.д.

Потенциальные функции супрамолекулярных устройств очень разнообразны и доведение разработки до состояния реального использования в практике требует огромный объем прикладных исследований. Именно поэтому в качестве практической задачи, которую мы запланировали изначально, стало создание флуоресцентных хемосенсорных супрамолекулярных устройств и материалов на их основе. Для научных исследований всегда важно понимать, как можно использовать полученное знание в решение практических задач. Это придает дополнительную мотивацию, а на определенной стадии исследования и дополнительное финансирование.

Объектами наших исследований стали функциональные фотоактивные супрамолекулярные системы – устойчивые образования нескольких хромофорных молекул и нехромофорных молекул, образующиеся за счет межмолекулярных взаимодействий. Основными задачами были – установление закономерностей формирования супрамолекулярных систем, фотофизические и фотохимические процессы протекающие в таких системах, установление связи химического состава и строения таких систем с эффективностью протекания в них фотоиницированных процессов. Особенность супрамолекулярных систем – наличие у объединенной системы свойств, отличных от суммы свойств составляющих супрамолекулярную систему.

Исследование супрамолекулярных систем привели к пониманию того, что с точки зрения их функциональных свойств фотоактивные супрамолекулярные системы можно рассматривать как супрамолекулярные устройства. Сформированная в результате наших исследований область науки – **“функциональные фотоактивные супрамолекулярные устройства”** опирается на реализацию двух стратегий действия:

– конструирование из молекул архитектур, реализующих при поглощении кванта (квантов) света заданную функцию

– выбор химического состава молекул способных объединиться за счет самосборки в супрамолекулярную систему с заданной функцией.

В качестве хромофорных молекул для построения функциональных супрамолекулярных систем были использованы стироловые производные, полиметиновые красители и спиropирраны, а в качестве нехромофорных элементов использовались краунэфиры и кавитанды: кукурбитурилы и циклодекстрины.

Выполненные в ЦФ РАН исследования позволили разработать супрамолекулярные устройства, обладающие разнообразными функциями:

– супрамолекулярные машины, осуществляющие при поглощении света премещение молекул, включенных в устройство;

– устройства, обеспечивающие перенос поглощенной световой энергии внутри супрамолекулярного устройства и накопление энергии на выбранном центре;

– супрамолекулярные устройства, изменяющие люминесцентные свойства при связывании с устройством различных аналитов;

– устройства осуществляющие химические превращения молекул (фотосшивку молекул), включенных в устройство;

– устройства, осуществляющие разделение зарядов.

На основе супрамолекулярных устройств, изменяющих люминесцентные свойства при связывании с аналитом был разработан метод селективного детектирования ароматических веществ в многокомпонентных газовых смесях на основе флуоресцентных хемосенсорных материалов и экспериментально продемонстрирована возможность его реализации. Разработан прототип датчика, реализующий данный метод для контроля бензола в реальном времени в окружающей среде.

Исследования, выполненные ЦФ РАН отмечены Государственными премиями РФ в 2000 г. (М.В. Алфимов) и 2018 г. (М.В. Алфимов, С.П. Громов, А.К. Чибисов), а также в 2006 г. Премией Российской академии наук им. А.М. Бутлерова (С.П. Громов).

УДК 541.127.4:541.49

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН

© 2022 г. С. П. Громов^{а, б, *}, М. В. Алфимов^{а, б}, А. К. Чибисов^{а, б}^аЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, 7а, корп. 1, Москва, 119421 Россия^бМосковский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер., Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: spgromov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Среди различных направлений в науке о фотоактивных органических соединениях дизайн, создание и изучение мультихромоморфных супрамолекулярных устройств и машин привлекают особое внимание, поскольку на этом пути можно открыть новые подходы к построению сложных иерархических “умных” материалов.

Ключевые слова: транс-цис-фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, перенос заряда, фотоиндуцированный перенос электрона, неопределенные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, супрамолекулярные устройства, супрамолекулярные машины, молекулярный конструктор

DOI: 10.31857/S0023119322010065

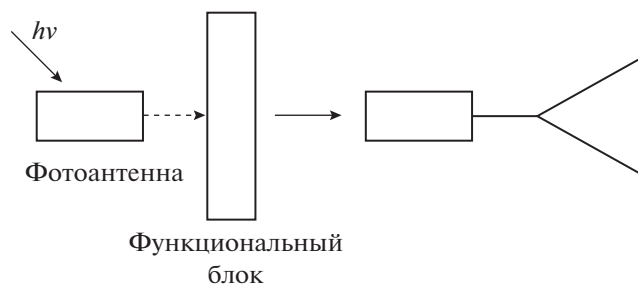
В настоящее время стало очевидным, что основное направление в развитии техносферы цивилизации связано с миниатюризацией устройств и машин. Существует две основные стратегии создания наноразмерных архитектур: “снизу вверх” и “сверху вниз”. В рамках стратегии “сверху вниз” наночастицы и наноразмерные системы получают в результате измельчения более крупных объектов. Стратегия “снизу вверх” может быть реализована, прежде всего, с помощью органического синтеза и супрамолекулярной самосборки.

В настоящее время в нанотехнологии “снизу вверх” сформировалось новое направление – инженерия супрамолекулярных устройств и машин различного назначения. Супрамолекулярными устройствами называют структурно-организованные и функционально-интегрированные химические системы. К супрамолекулярным машинам обычно относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга [1]. И первые, и вторые могут быть использованы при создании устройств для генерации, преобразования и передачи энергии и устройств перемещения на наноуровнях, при разработке инструментов для контроля, диагностики наноконструкций материалов и веществ [2–5].

Управлять супрамолекулярными устройствами и машинами можно разными способами (на-

пример, с помощью термического, химического или электрохимического воздействия), но самый удобный агент – свет, который легко регулируется как по длине волны, так и по интенсивности [6].

В живой природе фотоактивные супрамолекулярные системы обеспечивают фотосинтез и фототропизм у растений, зрительное восприятие у человека и животных, фототаксис у бактерий: поглощая фотон, молекулы хлорофилла и ретиналя претерпевают перестройки, из-за чего меняется их реакционная способность. В этих системах свет приводит в действие целый ряд жизненно важных процессов. Основные фотопроцессы, которые при этом происходят, – включают флуоресценцию, интеркомбинационный переход в триплетное состояние, перенос энергии и электрона, а также вызванные светом структурные изменения.

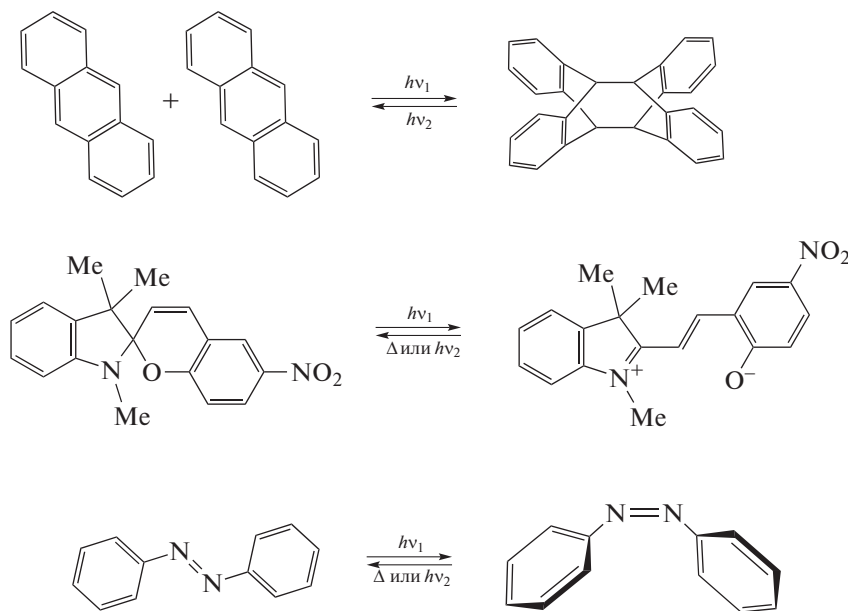


Таким образом, молекулы, составляющие фотоактивные супрамолекулярные системы, должны поглощать свет, приводящий к структурной перестройке и к изменению реакционной способности. Важной является способность фотоактивных супрамолекулярных систем обладать свойствами фотоантенн.

Создать искусственные фотоактивные супрамолекулярные системы различной степени сложности, которые, с одной стороны, обладали бы наиболее ценными свойствами природных объ-

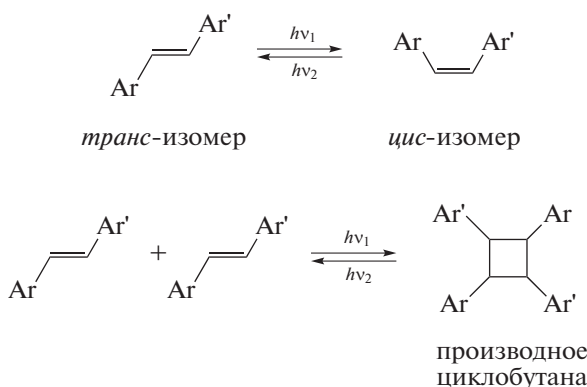
ектов, а с другой – предоставляли бы возможности для новых применений, пытались уже давно.

В качестве фотоантенн в супрамолекулярных устройствах и машинах изучали фотохромные производные антрацена и спиросоединений, но чаще всего использовали производные азобензола, содержащие N=N-связь. Однако принципиальным недостатком азобензолов является то, что они способны вступать только в реакции *транс-цис*- и *цис-транс*-фотоизомеризации.



В этом отношении соединения, содержащие углерод-углеродную двойную связь (непредельные или ненасыщенные соединения), имеют ряд преимуществ, главное из которых состоит в способности вступать не только в реакцию фотоизо-

меризации, но и в другие обратимые фотореакции, приводящие к значительным структурным изменениям, например, в реакцию [2 + 2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана.



В качестве функционального блока (фрагментов), реагирующих на изменение структуры молекулы при фотопереключении, наиболее часто

используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые



Рис. 1. Схематическое представление фотопереключаемых супрамолекулярных устройств на основе краун-содержащих непредельных соединений (КНС).

способны к образованию координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность в растворах к самосборке вместе с ионами или другими молекулами (гостями) в системы высокой степени сложности, которая сильно зависит от химического и пространственного строения [7].

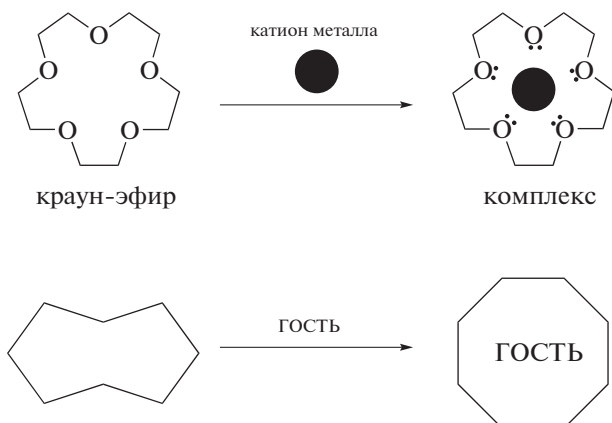
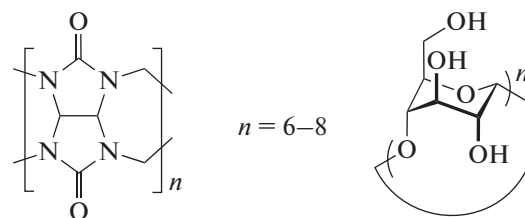


Рис. 2. Схематическое представление фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе непредельных соединений и кукурбитурилов или циклодекстринов.

(рис. 1): это гибридные молекулы (КНС), содержащие непредельный фрагмент в качестве фотоантенны и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ион металла [8]. В этом случае самосборка в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства позволит изменить спектральные и фотохимические характеристики непредельного фрагмента молекулы, а с помощью света, в свою очередь, можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул.

Прототипами фотоуправляемых супрамолекулярных машин, в которых компоненты могут механически перемещаться относительно друг друга (рис. 2), могут быть напоминающие челнок псевдоротацановые комплексы с участием непредельных соединений (оси) и макроциклических кукурбитурилов или циклодекстринов (ротаторы). Для этого они не должны быть соединены прочными химическими связями.

Кукурбитурилы, которые используются в качестве ротора в псевдоротацановых комплексах, представляют собой макроциклические соединения типа $(C_6H_6N_4O_2)_n$, их строение напоминает тыкву (латинское название *cucurbita*) или бочку. Размеры их внутренней полости позволяют включать «гостей» – органические молекулы – с формированием комплексов. В областях дна и крышки такой бочки располагаются атомы кислорода сильно поляризованных карбонильных групп [9].



кукурбитурилы

циклодекстрины

Это облегчает образование комплексов включения, особенно с положительно заряженными мо-

Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотоактивного соединения так, чтобы один или два гетероатома макроцикла находились в сопряжении с хромофором, то это приведет к нарушению аддитивности в проявлении специфических свойств краунсодержащих фотоактивных соединений. При этом превращения фотоактивного фрагмента под действием света приведут к изменению эффективности связывания катионов металлов краун-эфирным фрагментом, а самосборка в свою очередь должна изменить спектральные и фотохимические характеристики фотоактивного фрагмента.

Сопряженные реакции этого типа происходят в супрамолекулярных структурах, образованных в результате самосборки с участием молекул краунсодержащего фотоактивного соединения и ионов металла, что используется для разработки и создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств.

Таким образом, фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе непредельных соединений и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом

лекулами-гостями, к которым относится большинство фотоактивных непредельных соединений.

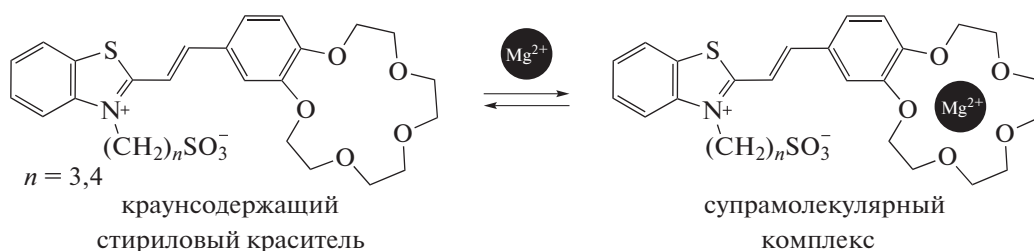
Форма молекул циклодекстринов представляет собой тор, также напоминающий полый усеченный конус. Данная форма стабилизирована водородными связями между OH-группами, а также α -D-1,4-гликозидными связями. Все OH-группы в циклодекстринах находятся на внешней поверхности молекулы. Поэтому внутренняя полость циклодекстринов является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения с фотоактивными органическими молекулами.

В живой природе огромное многообразие супрамолекулярных архитектур создается на основе ограниченных наборов компонентов. Примерами таких молекулярных конструкторов могут служить нуклеотиды, которые используются природой для построения нуклеиновых кислот различных степеней иерархии.

Универсальным приемом построения в нанотехнологии “снизу вверх” мультихромоморфных супрамолекулярных устройств и машин с заданной архитектурой и разнообразными свойствами может стать использование методологии супрамолекулярного конструктора. Однако такие подходы в нанотехнологии не разработаны.

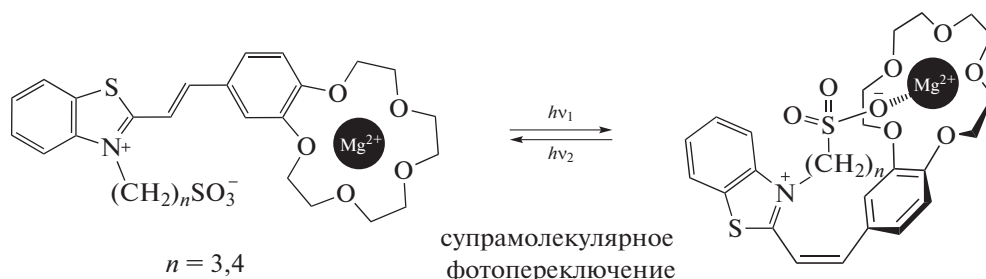
Были синтезированы и изучены КНС, имеющие в качестве фотоантенны связь C=C и при ней арильный и гетарильный остатки [10]. Это позволило осуществлять фотопереключение молекул, используя видимый свет. Одновременно были разработаны методы синтеза ряда соединений, не описанных ранее, весьма перспективных для различных типов фотоактивных супрамолекулярных устройств: производных краун-эфиров, в том числе труднодоступных, например содержащих в макроцикле атомы N, O, S в различных сочетаниях. Можно было предположить, что в результате самосборки молекул КНС и катионов металлов получатся сложные надмолекулярные структуры — супрамолекулярные комплексы, тоже обладающие способностью к фотопереключению.

Было обнаружено, что среди КНС наиболее перспективными для создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств являются краунсодержащие стироловые красители, имеющие способность к координации концевую анионную группу SO_3^- . Путем самосборки удалось получить из этих красителей и катионов металлов супрамолекулярные комплексы [11, 12]:



В зависимости от длины волны активного света такие комплексы могут “надевать” и “снимать” свою

анионную “шапочку” (группу SO_3^-), т.е. способны к супрамолекулярному фотопереключению [11].



Было также показано, что *цис*-изомеры представленных выше стироловых красителей образуют намного более прочные комплексы по сравнению с *транс*-изомерами (отношение констант устойчивости достигает 500). Это значит, что с по-

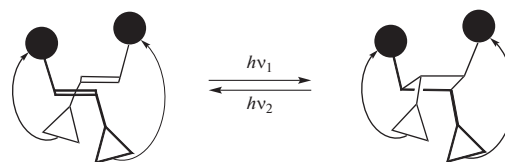
мощью света можно менять средство этих КНС к катиону металла, т.е. управлять процессом образования комплекса. Такие супермолекулы принято называть фотопереключаемыми супрамолекулярными устройствами. Таким образом, впер-

вые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотопереключаемые супрамолекулярные устройства [13–15].

Супрамолекулярные комплексы на основе КНС открывают возможности для создания и более сложных мультихромофорных супрамолекулярных устройств.

Судя по данным фотохимических исследований, в присутствии катионов металлов молекулы краунсодержащих стироловых красителей способны к самосборке в фотоактивные сэндвичевые структуры (димеры “голова-к-хвосту”), в которых С=C-связи располагаются одна над другой. Если облучать растворы супрамолекулярных

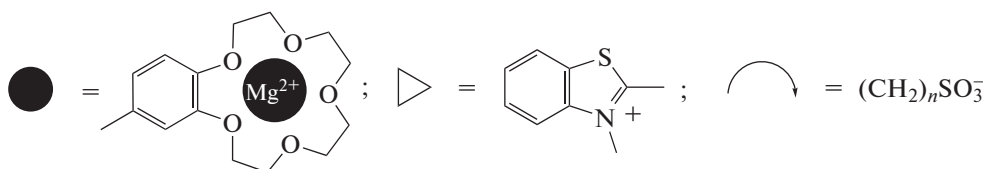
димерных комплексов светом с определенной длиной волны, то с высокой эффективностью происходит реакция фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана [16–18].



Димерный комплекс “голова-к-хвосту”

Комплекс циклобутана

Здесь использованы следующие обозначения



Если удалить катион, то действием света более короткой длиной волны можно превратить циклобутан в исходный стироловый краситель, а затем повторить процесс образования димерного комплекса. Кроме того, выяснилось, что полученные производные циклобутана связывают катион металла намного лучше, чем исходные красители. Таким образом, и в этом случае можно управлять процессом образования комплекса с помощью света, т.е. димерные комплексы также представляют собой фотопереключаемые супрамолекулярные устройства [8, 19].

Следует заметить, что в результате супрамолекулярного фотоциклоприсоединения образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров циклобутана, иначе говоря, данная реакция протекает стереоспецифически [20]. Это дает возможность целенаправленно создавать фотопереключаемые супрамолекулярные устройства строго определенного строения.

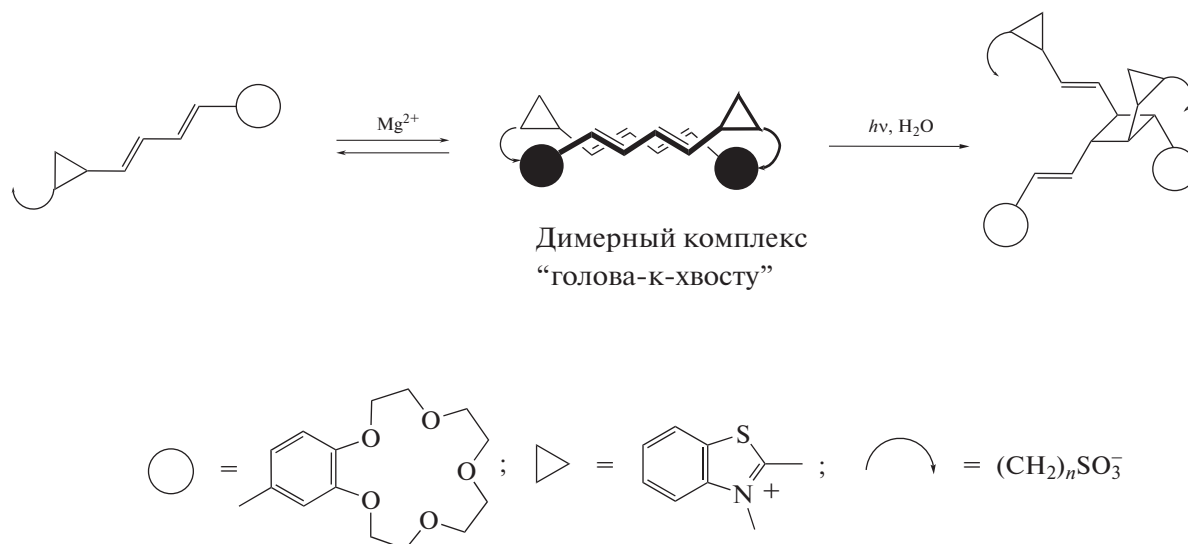
Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в димерных комплексах КНС не оказывают прямого влияния на протекание реакции фотоциклоприсоединения, они исполняют роль “молекулярного клея”, сближая молекулы на расстояние, на котором реакция становится возможной, и одновременно обеспечивая благоприятную для реакции взаимную ориентацию С=C-связей [20, 21].

В отличие от комплексов с анионной “шапочкой” (анион-“накрытых” комплексов) продукты фотоциклоприсоединения — краунсодержащие циклобутаны — без ионов металла представляют собой новый тип фотопереключаемых молекул-хозяев, обладающих двумя местами связывания катионов. Краун-эфирные фрагменты в этих молекулах расположены таким образом, что можно

предвидеть возможность их одновременного участия в образовании комплекса сэндвичевого типа с катионом металла большого диаметра, например, Ba^{2+} или Cs^+ , или с небольшим органическим катионом.

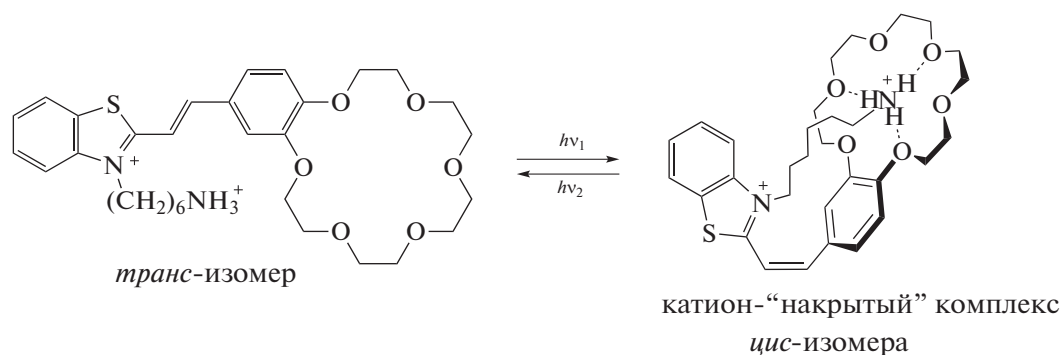
Таким образом, фотопереключаемые мультихромофорные супрамолекулярные устройства с заданными характеристиками могут быть получены из двух молекул КНС и двух катионов металлов путем самосборки в растворе супрамолекулярных димерных комплексов с последующей фотоконверсией в краунсодержащие циклобутаны, обладающие иными комплексообразующими свойствами. При необходимости можно “разобрать” циклобутаны на исходные соединения путем облучения светом с более короткой длиной волны [8].

Представляло интерес исследовать, как влияет наличие дополнительной С=C-связи в краунсодержащих бутадииенильных красителях на их комплексообразующие и фотохимические свойства [22, 23]. Если у атома азота гетероциклического остатка бутадииенильного красителя находится заместитель с терминальной сульфонатной группой, добавление ионов магния вызывает образование димерного комплекса. Облучение светом этого комплекса приводит к регио- и стереоспецифической реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения. Она идет с участием только одной двойной связи бутадииенильного красителя. При этом образуется единственный из многих возможных изомеров циклобутана. Реакция протекает с квантовыми выходами, достигающими 0.35, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей [24].



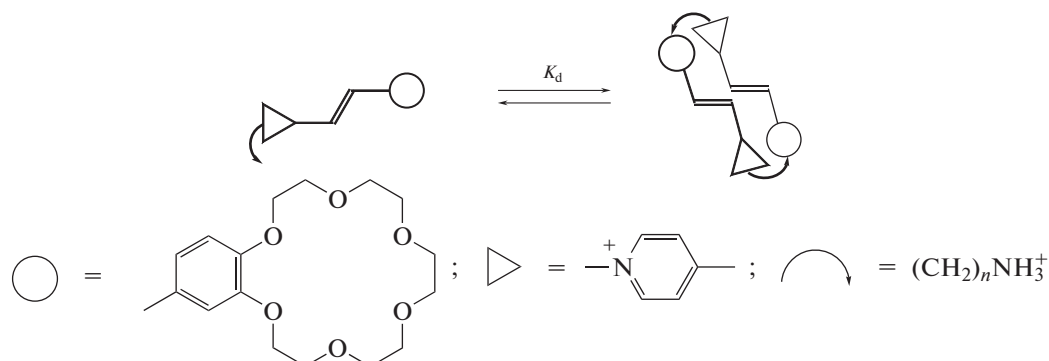
Супрамолекулярное устройство, характеризующееся фотопереключаемым внутримолекулярным комплексообразованием с участием водородных связей в отсутствие катионов метал-

лов, было получено путем введения длинного *N*-аммонийалкильного заместителя в гетероциклический остаток стирилового красителя [25].



В отличие от комплексов с катионной “шапочкой” (катион-“накрытых” комплексов) стироловые красители, имеющие более короткие аммонийалкильные заместители у атома азота гетеро-

циклического остатка, способны образовывать в растворе димерные комплексы путем спонтанной супрамолекулярной самосборки с участием водородных связей [26, 27].

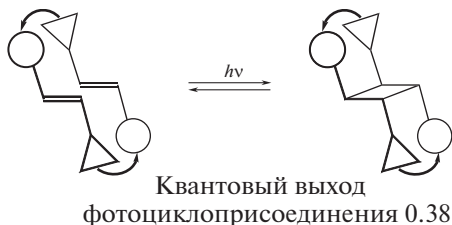


Было установлено, что хромофорные фрагменты двух молекул в этих комплексах расположены на близком расстоянии и практически па-

раллельны друг другу, при этом взаимная ориентация центральных C=C-связей благоприятна для протекания реакции [2 + 2]-фотоциклопри-

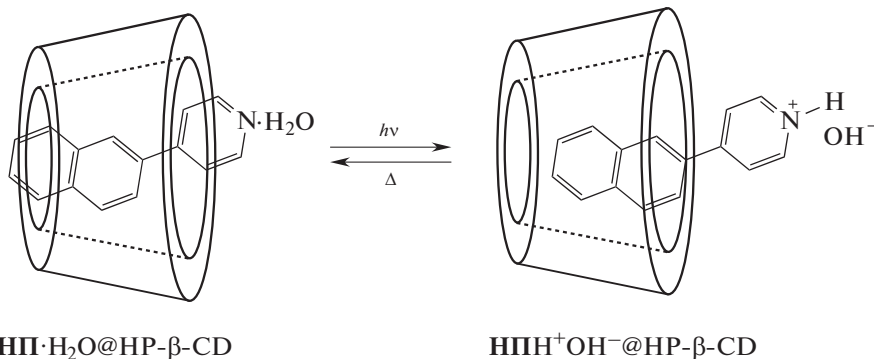
соединения [26]. Неудивительно, что в этом случае удалось осуществить в растворе стереоспецифические реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения с необычно высокими квантовыми выходами.

Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование этих новых фотопереключаемых мультихромофорных супрамолекулярных устройств в технологии оптической записи и хранения информации [26].



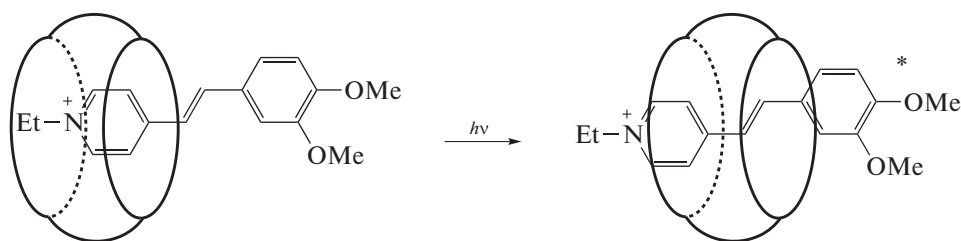
Важным направлением исследований стала самосборка фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе фотоактивных непердельных соединений и кукурбитурилов [8, 20]. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с положительно заряженными непердельными соединениями достаточно устойчивые комплексы включения типа “гость–хозяин”.

Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления в супрамолекулярных машинах механическими перемещениями. Простейший вариант такой супрамолекулярной машины удалось создать на основе комплекса включения нафтилпиридина (НП) с β-циклодекстрином (НР-β-CD). В этом случае фотооблучение приводит к обратимому протонированию и как следствие к механическому смещению молекулы гостя в полости макроцикла [28].



Простейшая быстрая фотоуправляемая супрамолекулярная машина была получена на основе комплекса включения стирилового красителя и кукурбит[7]урилла. Оказалось, что значительное увеличение времени жизни

флуоресценции красителя связано с механическим смещением электронно-возбужденного катиона красителя вглубь полости молекулы-хозяина в первые несколько пикосекунд [29, 30].



Более сложный вариант фотоуправляемой супрамолекулярной машины был создан на основе псевдоротаганового комплекса кукурбит[8]урилла с производным дихинолилэтилена. В этом случае облучение светом вызывает обратимую *транс-цис-*

фотоизомеризацию гостевой молекулы непердельного соединения (рис. 3) [31].

Пространственное строение этой супрамолекулярной машины после облучения светом, определенное методом рентгеноструктурного анализа

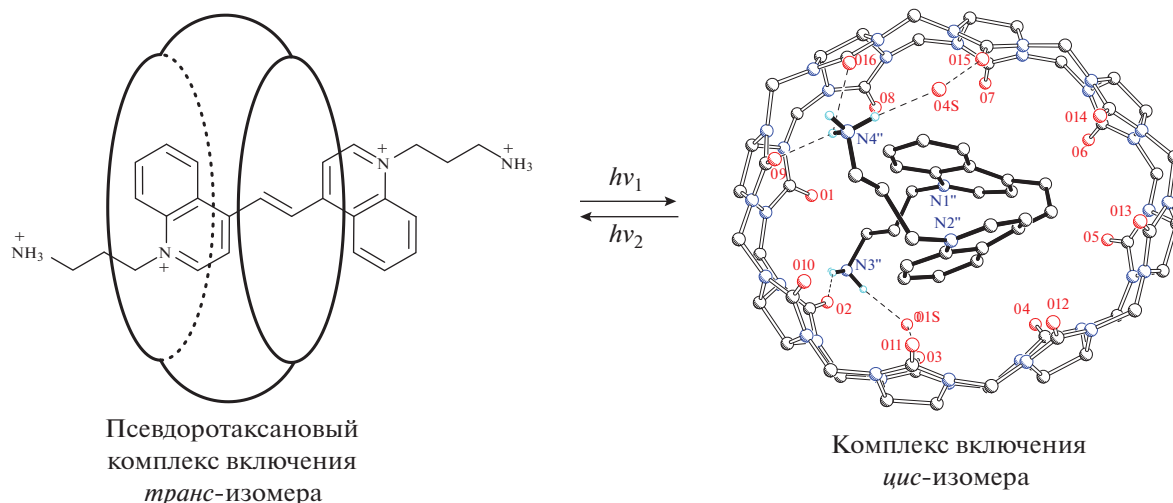


Рис. 3. Фотоуправляемая супрамолекулярная машина на основе псевдорота́ксанового комплекса включения производного дихинолилэтилена с кукурбит[8]урилом.

(см. правую часть рис. 3), показывает, что сложное механическое перемещение молекулы-гостя в полости макроцикла-хозяина, напоминающее свертывание в клубок, легко может быть осуществимо.

Оказалось, что в полости кукурбит[8]урила способны разместиться две молекулы стирилового красителя. На рис. 4 представлена структура соответствующего супрамолекулярного псевдорота́ксанового комплекса включения [32]. Взаимное расположение непердельных фрагментов двух молекул красителя в этом комплексе оказалось благоприятным для осуществления реакции фотоциклоприсоединения. Исследования показали, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом менее прочно, чем исходные компоненты, т.е. появляется возможность управлять не только механическими перемещениями фотоактивных молекул внутри макроцикла, но и прочностью связывания компонентов.

Благодаря этим свойствам удалось создать на основе кукурбит[8]урила фотоуправляемый мультихромофорный супрамолекулярный ассемблер [32]. Ассемблерами называют супрамолекулярные машины, способные направлять химические реакции за счет позиционирования молекул (т.е. “движущейся частью механизма” в данном случае являются молекулы-гости). В живой природе примером ассемблера, предназначенного для синтеза клеточных белков из аминокислот, служит рибосома. В нашем случае присутствие всего пяти мольных процентов кукурбитурила позволяет осуществить при облучении светом полное стереоспецифическое превращение исходных стироловых красителей в производные циклобутана (функционирование фотоуправляемого мультихромофорного

супрамолекулярного ассемблера представлено на рис. 5).

Таким образом, с помощью кукурбитурила можно собирать тримолекулярные псевдорота́ксановые комплексы, осуществлять в этих комплексах реакцию фотоциклоприсоединения и повторять этот цикл превращений необходимое число раз.

В созданных супрамолекулярных системах можно реализовать все основные типы фотопроцессов [8, 20, 33–35].

Все это позволяет говорить о создании на основе непердельных и макроциклических соединений супрамолекулярного конструктора мульти-хромофорных супрамолекулярных устройств и машин, обладающего уникальным комплексом необходимых характеристик [8]: 1) доступностью с точки зрения органического синтеза, 2) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры, 3) свойством в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений, 4) способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью. Указанные характеристики дают возможность собирать в растворе, на границе раздела фаз и в твердой фазе фотопереключаемые супрамолекулярные устройства, фотоуправляемые супрамолекулярные машины, мультихромофорные супрамолекулярные системы с заданной архитектурой и разнообразными свойствами.

Следует обратить внимание на прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники, что было продемонстрировано, прежде всего, на примере создания фотопереключаемых супра-

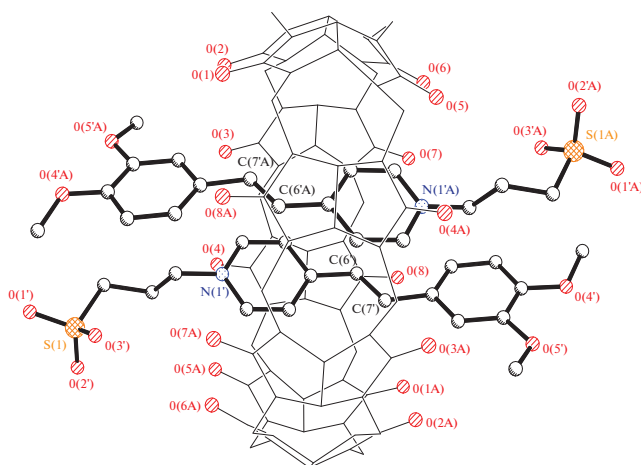


Рис. 4. Расположение двух молекул стирилового красителя в полости кукурбит[8]урилы в псевдоротационном комплексе включения.

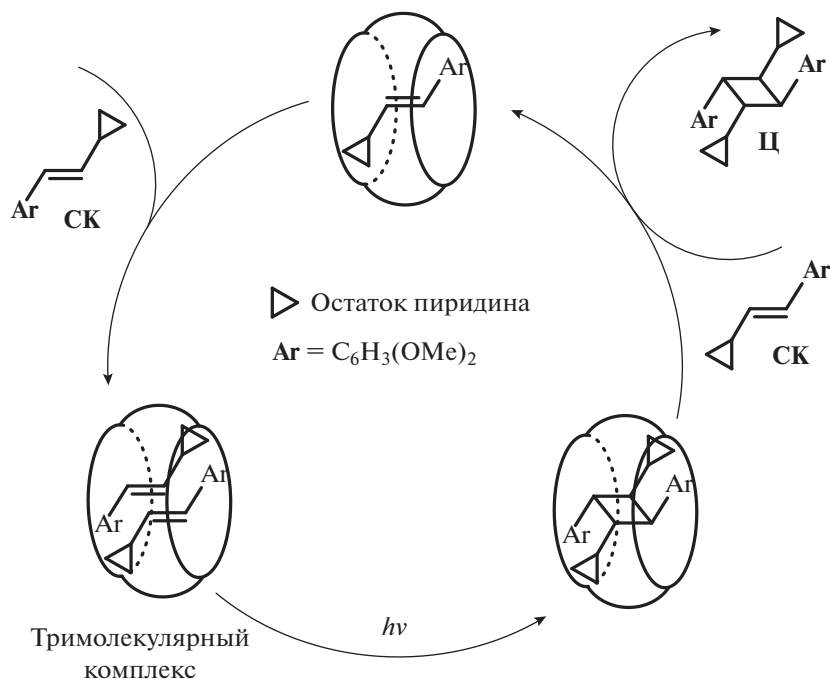


Рис. 5. Фотоуправляемый мультихромофорный супрамолекулярный ассемблер на основе кукурбит[8]урилы для сборки производных циклобутана из стироловых красителей.

молекулярных устройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, супрамолекулярных переключателей, оптических хемосенсорных материалов, сред для оптической записи и хранения информации [8, 20].

Результаты представленные в обзоре были получены главным образом в Центре фотохимии РАН. В то же время в этих исследованиях приняло участие целый ряд Российских научно-исследовательских организаций и университетов Великобритании, Германии, США, Швеции и Италии.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда, Министерства образования и науки РФ, РФФИ, Российской академии наук, Московского правительства, фондов Royal Society, INTAS, CRDF, DFG и фонда Сороса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают также глубокую признательность за присуждение им в 2018 г. Государственной премии РФ по науке и технологиям за разработку фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
2. Брень В.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 12. С. 1152.
3. Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 4. С. 673.
4. Будыка М.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 8. Р. 1656.
5. Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Тсivadze А.Ю., Горбунова Ю.Г. // Coordination Chem. Rev. 2019. V. 387. Р. 325.
6. Минкин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 1.
7. Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения. / Под ред. Фёггле Ф., Вебер Э. М.: Мир, 1988. 511 с.
8. Громов С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 7. С. 1299.
9. Герасько О.А., Коваленко Е.А., Федин В.П. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 8. С. 795.
10. Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 4. С. 641.
11. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 39.
12. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. // J. Photochem. Photobiol., A. 2003. V. 158. P. 183.
13. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Леднев И.К., Алфимов М.В. // ДАН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1134.
14. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Алфимов М.В. // ДАН СССР. 1991. Т. 321. № 1. С. 104.
15. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Солдатенкова В.А., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 6. С. 1192.
16. Громов С.П. // Обзорный журн. по химии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3.
17. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. Т. 42. № 8. С. 1449.
18. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Бувевич А.В., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. Т. 44. № 11. С. 2225.
19. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. № 3. P. 601.
20. Ушаков Е.Н., Громов С.П. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 787.
21. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Basok S.S., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // New J. Chem. 2011 V. 35. P. 724.
22. Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 3. С. 530.
23. Русалов М.В., Ужинов Б.М., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 12. С. 1193.
24. Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. № 1. P. 15.
25. Vedernikov A.I., Kondratuk D.V., Lobova N.A., Valova T.M., Barachevsky V.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 264.
26. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Dmitrieva S.N., Strelenko Yu.A., Howard J.A.K. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. № 23. P. 11416.
27. Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Dmitrieva S.N., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 52. P. 13025.
28. Gromov S.P., Nazarov V.B., Avakyan V.G., Fomina M.V., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Vershinnikova T.G., Lobova N.A., Rudyak V.Yu., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 217. P. 87.
29. Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.V., Gromov S.P., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 17. P. 4505.

30. *Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N.A., Gromov S.P.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 647. P. 157.
31. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Howard J.A.K., Strelenko Y.A., Fedin V.P., Alfimov M.V., Gromov S.P.* // New J. Chem. 2006. V. 30. № 3. P. 458.
32. *Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K.* // Eur. J. Org. Chem. 2010. № 13. P. 2587.
33. *Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P.* // New J. Chem. 2007. V. 31. № 5. P. 980.
34. *Chibisov A.K., Shvedov S.V., Goerner H.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 141. № 1. P. 39.
35. *Chibisov A.K., Zakharova G.V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2012. V. 11. № 6. P. 893.

УДК 539.1.044:535.683

ОРГАНИЧЕСКАЯ ФОТОХРОМИКА

© 2022 г. В. А. Барачевский*

Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1, Москва, 119421 Россия

*E-mail: barachevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Проведен анализ результатов целевых фундаментальных исследований фотохромизма органических соединений, систем и материалов на их основе, выполненных в ЦФ РАН. Разработаны научные основы создания фотохромных материалов для светомодулирующих устройств и светочувствительных регистрирующих сред для трехмерной (3D)-оптической памяти с приемлемыми функциональными свойствами. Достигнуты практически значимые успехи в разработке фотохромных наночастиц, фотохромных оптических сенсоров, светоадаптивных покрытий с отрицательным фотохромизмом. Отмечена перспективность применения фотохромных соединений в биомедицинских технологиях.

Ключевые слова: фотохромизм, модуляторы света, оптическая память, наночастицы, оптические сенсоры, светоадаптивные покрытия, биомедицина

DOI: 10.31857/S002311932201003X

ВВЕДЕНИЕ

В области фотохимии фотохромные вещества и системы на их основе благодаря обратимости свойств фотопродуктов занимают особое место.

Явление фотохромизма заключается в фотоиндуцированном обратимом изменении спектральных свойств веществ и систем, чаще всего в видимом диапазоне спектра.

Различают положительный (прямой) и отрицательный (обратный) фотохромизм, проявляющийся в обратимом фотоокрашивании и фотообесцвечивании веществ и систем соответственно. При импульсном облучении реализуется двухфотонный фотохромизм, обусловленный нелинейным поглощением возбуждающего света веществом.

В основе органического фотохромизма лежат фотофизические процессы (триплет-триплетное поглощение, синглет-синглетное просветление) и многочисленные обратимые фотохимические реакции, которые сопровождаются либо перестройкой валентных связей, либо изменением конфигурации молекул.

Фотохромные вещества и системы делятся на термически обратимые (возвращаются в исходное состояние спонтанно и при нагревании) и термически необратимые (испытывают обратимые превращения только под действием света).

Наряду с фотоиндуцированным обратимым изменением спектров поглощения обратимо изменяются и другие свойства (электрические,

магнитные, нелинейно-оптические, поляризационные, механические и др.), что открывает перспективы создания инновационных фотохромных материалов различного назначения.

С самого начала интенсивного развития этого направления (середина прошлого века) явление фотохромизма использовалось для решения практических задач на основе результатов фундаментального исследования этого явления. В связи с практической ориентацией исследований в области фотохромизма целесообразно ввести понятие органическая фотохромика. Органическая фотохромика является частью молекулярной фотоники, изучающей взаимосвязанные фотофизические и фотохимические процессы в органических веществах и системах, проявляющих обратимые фотопревращения, и их функциональные свойства.

Изучение фотохромизма органических соединений характеризуется высокой активностью, о чем свидетельствуют рост научных публикаций, большое количество обзоров и книг, в том числе последняя из них [1], а также регулярное проведение международных симпозиумов по фотохромизму.

В России исследования по фотохромизму были начаты в середине прошлого века по инициативе академика А.Н. Теренина [2–7]. Изучался не только механизм фотохромных превращений фотохромных соединений из класса спиропиранов,

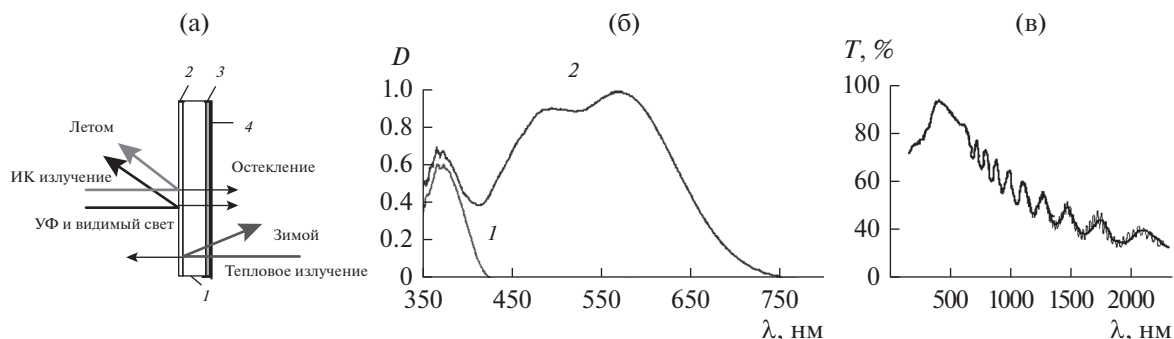


Рис. 1. (а) Принцип работы и структура солнцезащитной энергосберегающей фотохромной пленки: 1 – лавсановая пленка, 2 – ИК отражающий слой, 3 – токопроводящее нагревательное покрытие, 4 – фотохромный полимерный слой. (б) Спектры поглощения фотохромного полимерного слоя до (1) и после (2) облучения солнечным светом. (в) Спектр пропускания металлизированного ИК отражающего слоя.

но и возможность его применения в фотографии и оптической памяти.

Результаты развития этих исследований в Центре фотохимии (ЦФ) РАН неоднократно анализировались [8–10]. К настоящему времени выполнен большой объем фундаментальных исследований. Основное внимание уделялось синтезу и изучению свойств фотохромных органических соединений и систем на их основе. Синтезирован ряд новых спирооксазинов и хроменов. Исследован механизм фотохромных превращений и зависимости структура – свойства для соединений из классов спиропиранов, спирооксазинов, хроменов, формазанов, феноксизамещенных хинонов, азокрасителей, диарилэтеннов и фульгимидов. Особое внимание уделялось изучению свойств гибридных фотохромных соединений и фотохромных полимеров, а также фотоиндуцированных процессов флуоресценции, агрегации, анизотропии, образования комплексов с ионами и наночастицами металлов. Результаты фундаментальных исследований позволили осуществить успешный целенаправленный синтез фотохромных соединений и систем на их основе и обеспечить их применение в разработке научных основ создания фотохромных материалов для современных информационных технологий (трехмерной оперативной и архивной оптической памяти, бессеребряных светочувствительных материалов, реверсивных оптических хемосенсоров и др.), а также для светомодулирующих оптических устройств, в том числе нанофотопереключателей.

В данном обзоре представлены результаты исследований, полученные в основном в ЦФ РАН, в том числе с участием Российских и зарубежных ученых, в области органической фотохимии в соответствии с направлениями применения фотохромных материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ФОТОХРОМИКИ

Светомодулирующие устройства

В области разработки фотохромных модуляторов света, помимо ранее созданных фотохромных офтальмологических полимерных линз [11–13] разработаны рецептура и технология, изготовлены образцы многослойных фотохромных полимерных пленок (рис. 1а), фотохромный слой которых содержит хромен с широким спектром поглощения фотоиндуцированной формы (рис. 1б) [14]. Эти пленки наклеиваются на существующее остекление зданий и транспортные средств. Благодаря использованию дополнительного металлизированного слоя, отражающего инфракрасное излучение (рис. 1в), такие пленки не только защищают от солнечного излучения, но и являются энергосберегающими.

В разработке находятся фотохромные многослойные волноводные полимерные материалы, которые в сочетании с малогабаритными импульсными диодными УФ-лазерами способны обеспечить защиту органа зрения от ослепления в отсутствие внешнего активирующего излучения [15].

Одной из основных проблем использования фотохромных материалов в модуляторах света является недостаточная скорость темновой релаксации фотоиндуцированной окраски. Эта проблема может быть решена путем создания либо полимерных матриц с большим свободным молекулярным объемом [16], либо композитных полимерно-жидкостных фотохромных слоев с использованием нанодисперсии фотохромных соединений в масле и водорастворимых полимеров [17]. Это обусловлено тем, что скорость темновой релаксации фотоиндуцированной формы фотохромных соединений в растворах выше по сравнению с полимерными и золь-гелевыми матрицами.

Биимидазолильные фотохромные соединения с временем жизни фотоиндуцированной формы до нескольких секунд могут быть использованы в средствах защиты от мощного импульсного светового излучения [18]. Спектральные характеристики фотоиндуцированной формы и время ее жизни зависят от структуры этих фотохромных соединений.

Информационные технологии

Разработка научных основ создания многослойных регистрирующих сред для трехмерной оптической памяти сверхбольшой информационной емкости с флуоресцентным считыванием информации завершена и ожидает практического воплощения [19]. Она основана на двухфотонном возбуждении светочувствительных веществ в каждом слое многослойной регистрирующей среды. Оперативная (реверсивная) оптическая память была реализована с использованием фотохромных диарилэтенов (ДАЭ 1) и органического флуорофора (феналенон Φ 1), а также явления индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения (FRET-эффект). Модуляция флуорес-

ценции фенолена Φ 1 достигалась попеременным облучением УФ и видимым излучением в результате фотохромных превращений диарилэтенов (схема 1, рис. 2). Считывание люминесцентного сигнала осуществлялось при возбуждении флуоресценции вне полос поглощения обеих форм диарилэтенов (420 нм).

Архивная оптическая память основана на необратимом фотопревращении нелюминесцентных хромонов во флуоресцирующие фотопродукты (схема 2, рис. 3).

Показано, что информационная емкость оптических дисков стандартного размера может превышать 2.5 Тбайт [19].

Для разработки устройств кодирования-декодирования оптической информации (оптические нейронные сети) представляют интерес гибридные мультихромные фотохромные системы [20]. Они обеспечивают разнообразие окрасок фотохромных соединений при фото- [21] и химическом [22] воздействии.

Продолжаются исследования по использованию фотохромных соединений для определения ионов металлов в жидких средах. Благодаря раз-

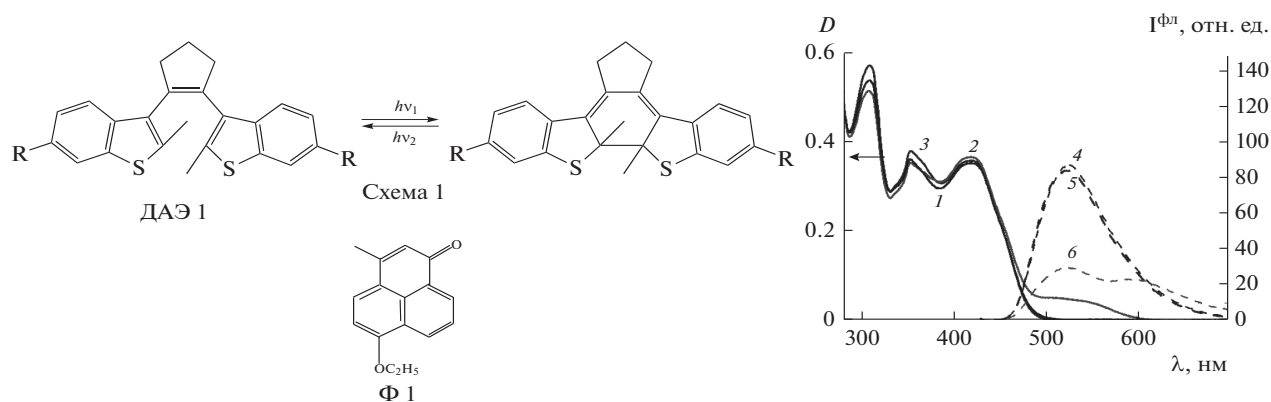


Рис. 2. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4–6) фотохромной ПММА пленки, содержащей феналенон (Φ 1) и диарилэтены (ДАЭ 1), до (1, 5) и после (2, 6) УФ облучения и последующего воздействия видимого света [3, 4].

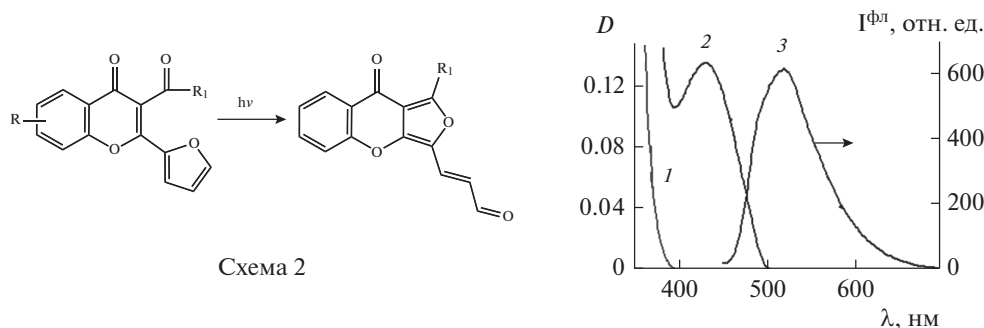


Рис. 3. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) хромона в полистирольной пленке толщиной 130 мкм.

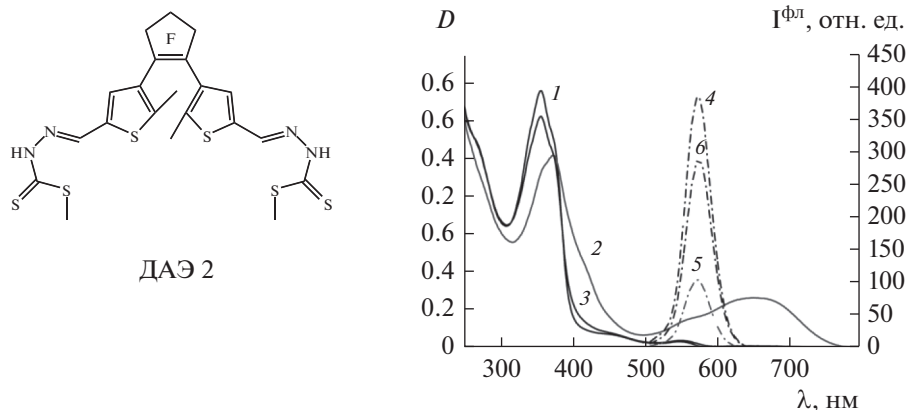


Рис. 4. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 500 нм (4–6) диарилэтена ДАЭ 2 с КТ CdSe/ZnS в хлороформе до (1, 4), после УФ (2, 5), затем видимым облучения (3, 6).

нообразию синтезированных фотохромных спиросоединений и хроменов возможно создание оптических сенсоров для определения ионов металлов с широким спектральным диапазоном и высокой селективностью, а также чувствительностью за счет люминесцентных свойств соединений [23–27].

Дальнейшие исследования направлены на разработку методов селективного определения ионов металлов в смеси ионов, содержащихся в водных растворах [28].

Нанотехнологии

Среди основных современных тенденций развития фотохимии – создание фотохромных наночастиц [29]. Выявлена перспективность разработки и применения фотохромных наночастиц на основе спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов), а также диарилэтенных в виде нанодиагностов, собственно наночастиц и особенно систем типа “ядро–оболочка” с использованием наночастиц благородных металлов (Ag и Au), квантовых точек, диоксида кремния и наноалмазов [30]. Разработаны методики получения и изготовлены образцы твердофазных композитных Ag- и Au-содержащих наноструктурированных систем с оболочкой из молекул фотохромных диарилэтенных [30–32]. При использовании флуорофоров в составе фотохромных наночастиц они проявляют обратимую модуляцию не только флуоресценции, но и фотопроводимости, которая обусловлена фотоиндуцированным изменением сопряжения в молекулах фотохромных диарилэтенных [33]. Модуляция интенсивности флуоресценции достигается за счет FRET-эффекта, который обеспечивается перекрытием полос излучения флуорофора и поглощения фотоиндуцированной формы фотохромных соединений. Особый интерес представляет фотоиндуцированная модуляция

интенсивности излучения квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS (рис. 4) [34] и CdSe [35].

Недавно совместно с белорусскими учеными впервые были приготовлены и исследованы фотохромные полимерные наносферы, в которых молекулы фотохромных диарилэтенных ковалентно связаны с поверхностью КТ [36]. Такие наносферы характеризуются высокой стабильностью свойств и обеспечивают модуляцию интенсивности излучения КТ в соответствии с фотохромными превращениями.

Для создания светочувствительных оптоэлектронных устройств особый интерес представляют фотохромные наночастицы на основе фуллеренов, ковалентно связанных с молекулами спиропиранов [37–40] и диарилэтенных [41–43]. С использованием этих гибридных соединений получены и испытаны с положительным результатом образцы оптических полевых транзисторов [39]. В связи с этим представляют интерес полученные фотохромные наночастицы на основе графена и оксида графена [44, 45].

Светоадаптивные покрытия

Фотохромные красители открывают возможности создания фотохромных тканей, меняющих окраску и ее интенсивность в зависимости от освещенности и спектрального состава активирующего излучения, для различных применений, в частности для создания многофункциональной одежды, камуфляжных покрытий [46]. Разработка последних зависит от результатов изыскания фотохромных соединений с отрицательным фотохромизмом, т.е. обесцвечивающихся под действием видимого излучения [47].

Впервые показана возможность создания полимерных покрытий с отрицательным фотохромизмом на основе комплексов молекул спиропи-

ранов с ионами металлов [48, 49]. Отрицательный фотохромизм проявляют водорастворимые спиропираны с длинноцепочечными заместителями [50]. С использованием синтезированных фотохромных систем разработаны образцы фотохромных материалов на бумажной и тканевой основе, которые характеризуются практически приемлемыми фотоиндуцированными изменениями окраски и скоростями фотообесцвечивания на солнечном свете [51].

Среди последних достижений следует обратить внимание на синтез новых фотохромов с отрицательным фотохромизмом из класса нитрилсодержащих соединений [52, 53]. Положение полос поглощения этих соединений, расположенных в видимой области спектра, зависит от природы заместителей. Отрицательный фотохромизм проявляют новые функционализированные спиропираны [54, 55].

Биомедицинские технологии

Фотохромные соединения с обратным фотохромизмом представляют большой интерес для биомедицинских исследований по причине высокой проницаемости видимого и близкого ИК излучения (650–900 нм) через биологические объекты.

На основе фотохромных спиропиранов, диарилэтанов и фульгимидов получены фотохромные ретинали и показана возможность их использования для создания искусственных аналогов природного бактериородопсина [56–58].

Применение фотохромных соединений в биомедицинских исследованиях становится одним из приоритетных направлений в области органической фотохромики [59, 60]. Наибольшие успехи достигнуты в разработке и применении фотохромных средств визуализации биобъектов и биопроцессов. Они находят применение в биосенсорике, в разработке фотоуправляемых биомембран и в реализации процессов доставки лекарств в организме. Перспективными представляются результаты разработки фотохромных нуклеотидов и пептидов, проявляющих фотоуправляемую биологическую и каталитическую активность в биологических объектах.

В качестве фотофармакологических агентов могут использоваться новые гибридные индолиновые спиропираны [61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований в области органической фотохромики, полученные в ЦФ РАН, способствуют успешному развитию этого направления в фотохимии органических соединений.

В ходе исследований созданы научные основы и частично реализована разработка фотохромных материалов для модуляторов света и устройств трехмерной оптической памяти. Успешно развиваются исследования по созданию фотохромных наночастиц, гибридных фотохромных соединений, фотохромных систем с отрицательным фотохромизмом для инновационных приложений фотоники.

Достигнутые результаты были получены в сотрудничестве с учеными ИОХ РАН, ФИЦ ХФ РАН, ИПХФ РАН, ИОФ РАН, ИНЭОС РАН, МЦАИ РАН, ИБХФ РАН, РХТУ, ЮФУ, Института нефтехимии и катализа РАН, Института органического синтеза УрРАН, Уральского государственного лесотехнического университета, ОАО ЦНИТИ, Московской государственной академии тонкой химической технологии, Томского ГУ, Гродненского ГУ (Белоруссия), Белорусского ГУ (Белоруссия), Института физики полупроводников НАНУ (Украина), Средиземноморского университета, Франция, Университета П. Сабатье III, Франция.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Eds. Tian H. and Zhang J. Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
2. Теренин А.Н. Молекулярная фотоника красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 616.
3. Савостьянова М.В., Воробьев Ф.Г., Поляков Ю.Н. и др. // Оптико-механ. пром. 1966. № 4. С. 9.
4. Савостьянова М.В., Чиков К.Н. // Оптико-механ. пром. 1966. № 11. С. 8.
5. Савостьянова М.В. // Труды ГОИ. 1968. Т. 36. В. 165. С. 70.
6. Лашков Г.И., Савостьянова М.В., Шабля А.В. и др. // В: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970. С. 299.
7. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. С. 279.
8. Barachevsky V.A. // J. Photochem. Photobil. A. 2008. V. 196. P. 180.
9. Барачевский В.А. // В: Центр фотохимии РАН. Фундаментальные и прикладные исследования. Итоги и перспективы / Под ред. М.В. Алфимова. М.: ООО “НПЦ «Маска»”, 2013. С. 349.
10. Barachevsky V.A. // J. Photochem. Photobil. A. 2018. V. 354. С. 61.

11. *Gromov S.P., Sergeev S.S., Fedorova O.A. et al.* Eur. Patent // EP 1044979. 2000 [RU № 99106201 A, 2001].
12. *Arsenov V.D., Gorelik A.M., Strokach Yu.P. et al.* Eur. Patent // EP 1044978. 2000 [RU № 99106202 A, 2001].
13. *Arsenov V.D., Gorelik A.M., Strokach Yu.P. et al.* Eur. Patent // EP 1038870. 2000 [RU № 99106203 A, 2001].
14. *Барачевский В.А., Айм А.О., Горелик А.М. и др.* // Рос. хим. журн. 2016. Т. LX. № 4. С. 24.
15. *Айм А.О., Барачевский В.А.* // Материалы XIV Всероссийской научной конференции “Технологии и материалы для экстремальных условий. МЦАИ РАН. М., 2019. С. 19297.
16. *Голубков С.С., Баранов О.В., Валова Т.М. и др.* // ВМС. Серия Б. 2021. Т. 63. № 1. С. 66.
17. *Torres-Pierna H., Ruiz D., Roscini C.* // Mater. Horiz. 2020. V. 7. P. 2749.
18. *Yamashita H., Ikezawa T., Kobayashiet Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. Is. 15. P. 4952.
19. *Barachevsky V.A., Krayushkin M.M., Kiyko V.V.* // In: Photon-Working Switches. Eds. *Yokoyama Y., Nakatani K.* Springer Japan KK. 2017. P. 181.
20. *Liubimov A.V., Venidiktova O.V., Valova T.M. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1365.
21. *Higashiguchi K., Matsuda K., Tanifuji N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. Is. 25. P. 8922
22. *Qin T., Han J., Geng Y. et al.* // Chem.-Eur. J. 2018. V. 24. Is. 48. P. 12539.
23. *Barachevsky V.A.* // Rev. J. Chem. 2013. V. 3. P. 52.
24. *Валова Т.М., Венидиктова О.В., Барачевский В.А.* // Рос. хим. журн. 2020. Т. LXIV. № 3. С. 41.
25. *Chernyshev A.V., Solov'eva E.V., Voloshin N.A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. V. 413. Art. 113259.
26. *Fedorov Y.V., Shepel N.E., Peregudov A.S. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 371. P. 453.
27. *Smolentsev A.B., Glebov E.M., Korolev V.V. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2013. V. 12. P. 1803.
28. *Zhang H., Zhong T., Jiang N. et al.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2020. V. 233. Art. 118191.
29. *Barachevsky V.A.* // Org. Photonics. Photovolt. 2015. V. 3. P. 8.
30. *Барачевский В.А.* // Кристаллография. 2018. V. 63. № 2. P. 293.
31. *Василук Г.Т., Аскирка В.Ф., Герман А.Е. и др.* // Журн. прикл. спектр. 2017. Т. 84. № 4. С. 56.
32. *Василук Г.Т., Маскевич С.А., Аскирка В.Ф. и др.* // Журн. прикл. спектр. 2017. Т. 84. № 5. С. 710.
33. *Barachevsky V.A., Venidiktova O.V., Kobeleva O.I. et al.* // Conf. Publ. Nanotechnology. 2015 IEEE 15th Internat. Conf. 2015. P. 358.
34. *Барачевский В.А., Кобелева О.И., Венидиктова О.В. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 820.
35. *Barachevsky V.A., Venidiktova O.V., Valova T.M. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2019. V. 18. P. 2661.
36. *Scherbovich A.A., Maskevich S. A., Karpach P.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 49. P. 27064.
37. *Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Tulyabaev A.R. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 71151.
38. *Pomogaev V.A., Barachevsky V.A., Tuktarov A.R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 2. P. 505.
39. *Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A. et al.* // Mend. Commun. 2019. V. 29. P. 160.
40. *Khuzin A.A., Tuktarov A.R., Barachevsky V.A. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 15888.
41. *Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Akhmetov A.R. et al.* // Tetrahedr. Lett. 2015. V. 56. № 52. P. 7154.
42. *Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Akhmetov A.R. et al.* // Mend. Commun. 2016. V. 26. P. 143.
43. *Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Хузин А.А. и др.* // Журн. Орг. хим. 2017. Т. 53. № 6. P. 874.
44. *Венидиктова О.В., Барачевский В.А., Хузин А.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 6. С. 1025.
45. *Венидиктова О.В., Горелик А.М., Барачевский В.А. и др.* // Рос. хим. журн. 2020. Т. LXIV. № 3. С. 33.
46. *Parhizkar M., Zhao Y.* // In: Handbook of Smart Textiles. Ed. *Tao X.* Singapore: Springer Science + Business Media. 2015. P. 155.
47. *Barachevsky V.A.* // Rev. J. Chem. 2017. V. 7. № 3. P. 334.
48. *Барачевский В.А., Валова Т.М.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 3. P. 377.
49. *Барачевский В.А., Валова Т.М.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 44.
50. *Барачевский В.А., Валова Т.М., Атабекян Л.С. и др.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 436.
51. *Мартынов И.Ю., Савельев М.А., Венидиктова О.В. и др.* // Рос. хим. журн. 2016. Т. LX. № 4. P. 39.
52. *Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Fedoseev S.V. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 8414.
53. *Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Fedoseev S.V. et al.* // Research. Chem. Intermed. 2020. V. 46. P. 3477.
54. *Metelitsa A., Chernyshev A., Voloshin N. et al.* // Dyes and Pigments. 2021. V. 186. Atr. 109070.
55. *Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B. et al.* // J. Molecul. Struct. 2021. V. 1229. Art. 129615.
56. *Demina O.V., Varfolomeev S.D., Lukin A.Y. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 431. P. 509.
57. *Belikov N., Lukin A., Laptev A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2008. V. 196. P. 262.
58. *Barachevsky V.A., Khodonov A.A., Belikov N.E. et al.* // Dyes and Pigments. 2012. V. 92. P. 831.
59. *Cheng H., Yoon J., Tian H.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 372. P. 66.
60. *Барачевский В.А.* // В: Материалы 13 Всероссийской научной конференции “Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)”, М.: МЦАИ РАН, 2018. С. 10.
61. *Ozhogin I.V., Zolotukhin P.V., Mukhanov E.L. et al.* // Bioorgan. Medic. Chem. Lett. 2021. V. 31. Art. 127709.

УДК 546.661+535.37+541.14

ХЕМОСЕНСОР С “ВКЛЮЧЕНИЕМ” ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ АММИАКА

© 2022 г. Н. В. Петроченкова^{a, b}, А. Г. Мирочник^{a, **},
Т. Б. Емелина^{a, *}, Д. С. Ионов^c, И. В. Ионова^c, В. А. Сажников^c

^aИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690022 Россия

^bМорской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток, 690059 Россия

^cЦентр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119421 Россия

*E-mail: maks-im2@mail.ru

**E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.06.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства дибензоилметаната Eu(III) с капроновой кислотой. Показано, что взаимодействие хелата Eu(III) с парами аммиака приводит к увеличению интенсивности люминесценции комплекса. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm. Установлена обратимость оптического отклика. Полученная хемосенсорная композиция с эффектом “включения” люминесценции при воздействии аналита перспективна для мониторинга окружающей среды.

Ключевые слова: европий(III), комплексы, аммиак, люминесценция, хемосенсоры

DOI: 10.31857/S0023119322010090

ВВЕДЕНИЕ

Анализ опубликованных данных показывает устойчивый рост числа исследований в области разработки смарт-материалов, характеризующихся люминесцентными хемосенсорными свойствами. Следует отметить, что люминесцентные редкоземельные координационные соединения являются перспективными объектами для разработки новых хемосенсоров [1–6].

Наличие сверхчувствительных $f-f$ -переходов в спектрах европия(III) позволяет обнаружить тонкие изменения в координационной сфере люминесцентного центра при воздействии аналита. Преимуществом лантанидных хемосенсоров является наличие потенциально большого числа механизмов и типов взаимодействий “субстрат-аналит” (водородные связи, стекинг-взаимодействия и т.д.) [7–10]. Следует отметить, что в большинстве случаев при взаимодействии лантанидного комплекса с аналитом регистрируется тушение люминесценции [10]. Более перспективными являются хемосенсорные системы с “включением” люминесценции при взаимодействии с аналитом из-за их более высокой селективности и чувствительности [11]. Ранее нами обнаружены подобные хемосенсорные системы на основе

комплексов европия(III) с “включением” люминесценции [12–14].

В данной работе исследовано взаимодействие комплекса европия $\text{Eu(Dbm)}_2\text{Capron}$ (Dbm – дибензоилметанат-ион, Capron – анион капроновой кислоты) с аммиаком. Аммиак токсичен, его высокие концентрации губительны для живых организмов [15], поэтому уверенное детектирование этого аналита является актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $\text{Eu(Dbm)}_2\text{Capron}$, где Dbm – дибензоилметанат-ион, Capron^- – анион капроновой кислоты, синтезирован по методике, описанной в [16]. Навеску 0.0048 моль HDbm растворяли при нагревании (40–50°C) в 40 мл этанола, добавляли 0.0024 моль спиртового раствора $\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, к полученному раствору по каплям при постоянном перемешивании приливали 0.0024 моль кислоты HCapron . Реакционную смесь нейтрализовали при перемешивании спиртовым раствором аммиака до pH 8. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили на воздухе.

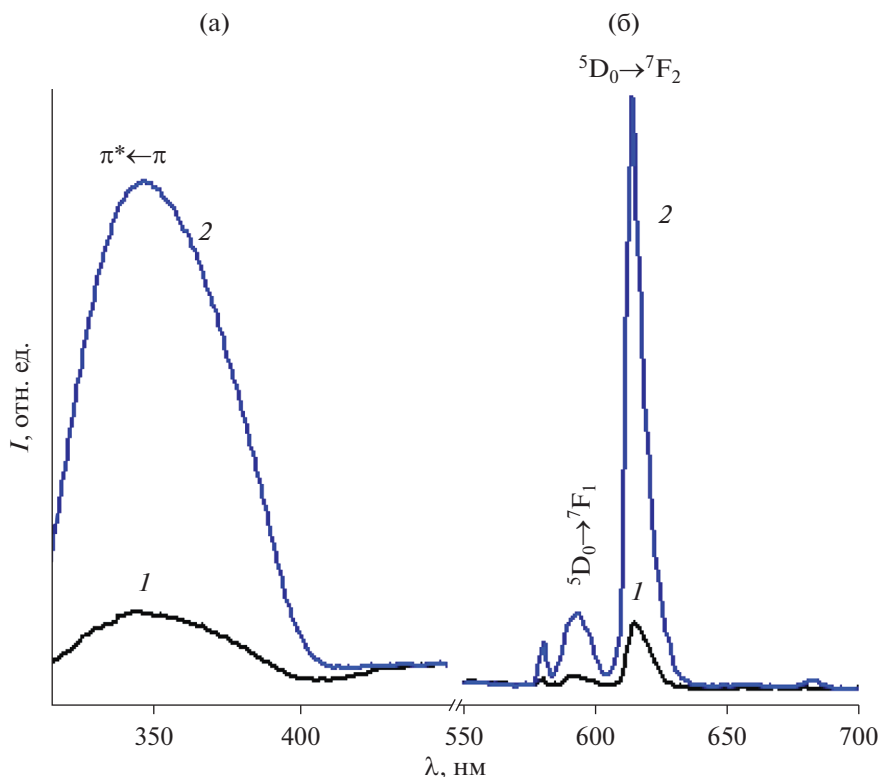


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) ($\lambda_{\text{люм}} = 615$ нм) и люминесценции (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Каргон}$, адсорбированного на ТСХ-пластине: 1 – исходный образец, 2 – образец, обработанный аммиаком (300 К).

Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000. Данные элементного анализа $\text{EuC}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_6$:

Вычислено: С – 60.23; Н – 4.60; Eu – 21.03.

Найдено: С – 60.49; Н – 4.67; Eu – 21.43.

Хроматографические ТСХ пластины Sorbfil PTSh-AF-A использовали как матрицу для иммобилизации комплекса европия. Для приготовления полиэтиленовых пленок смесь порошка полиэтилена (Alfa Aesar) тщательно перемешивали с комплексом европия и прессовали на гидравлическом прессе ($p = 8$ МПа, $T = 130^\circ\text{C}$).

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 (Shimadzu).

Количественные измерения люминесцентного отклика при воздействии аммония на комплекс европия проводили с использованием экспериментальной установки, детально описанной в [17], в состав которой входит 8-канальный оптоволоконный спектрометр S2000 (Ocean Optics).

Образцы размером 5×5 мм помещали в экспериментальную камеру, обращенную к газовому каналу. Отражательные зонды OceanOptics с 6 световыми волокнами и одним чувствительным волокном были размещены на передней поверх-

ности образцов под углом 30° к нормали стекла. В качестве источника возбуждения использовались светодиоды Nichia NSHU591A с фильтрами UG-1. Генератор газовой смеси Microgas-F46, использующий метод проникающей трубки, использовался для создания концентрации аммиака в диапазоне 3–263 ppm. В качестве газа-носителя использовался воздух относительной влажности 10%. Чистый воздух или газовые смеси подавались в камеру с помощью автоматических клапанов. Газовые смеси подавались в камеру в течение 4 ч с последующей подачей чистого воздуха в течение 4 ч перед введением других смесей. Спектры регистрировались один раз в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Каргон}$ (I) до воздействия и после воздействия паров аммиака. Воздействие паров аммиака приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции комплекса I, в отличие от большинства комплексов лантаноидов, для которых наблюдается тушение люминесценции под действием аналита [10, 12, 18, 19].

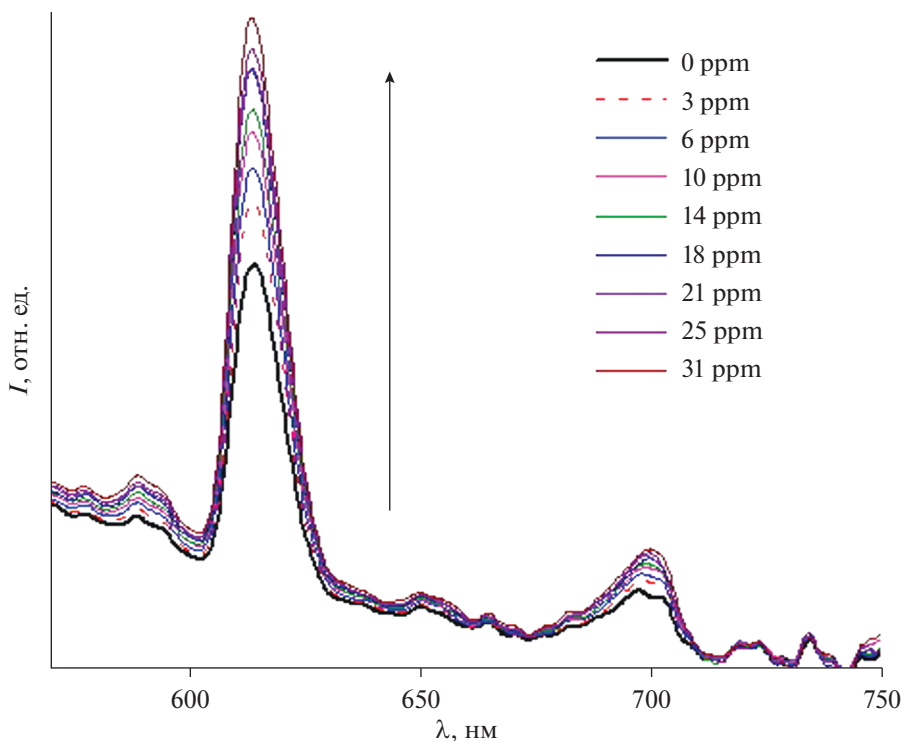


Рис. 2. Эволюция спектров люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Karpol}$ при низких концентрациях паров аммиака ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$) (300 К).

Следует отметить, что исследуемый комплекс европия обладает слабой люминесценцией при комнатной температуре. Однако при воздействии паров аммиака интенсивность свечения значительно возрастает (рис. 1).

Результаты количественных измерений люминесцентного отклика хемосенсора **I** приведены на рис. 2: представлены зависимости интенсивности люминесценции **I** при низких концентрациях паров аммиака в ячейке от времени измерения. Как видно из рисунка, уже при низких концентрациях аналита наблюдается отчетливый люминесцентный отклик хемосенсора: при увеличении концентрации аналита в диапазоне 3–30 ppm последовательно растет интенсивность люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm (максимально допустимая концентрация для NH_3 [16]).

В настоящее время актуальной задачей является разработка высокочувствительных оптических лантанидных хемосенсоров на основе полимерных материалов, в частности, полиэтилена. Преимуществами полиэтилена являются инертность, негигроскопичность и относительная фотостабильность. Комплекс **I** показал хорошую совместимость с полиэтиленовой матрицей. На рис. 3 представлена эволюция спектра люминесценции при действии паров аммиака на комплекс **I** в полиэтилене (высокие концентрации аналита). Уста-

новлено, что в результате воздействия аммиака на полимерные композиты наблюдается значительный оптический отклик: регистрируется двукратное увеличение интенсивности люминесценции в диапазоне концентраций аналита 3–330 ppm (рис. 3).

Установлена обратимость оптического отклика при подаче аммиака в ячейку с последующей ее продувкой воздухом (рис. 4). Регистрировалась интенсивность люминесценции полосы 615 нм под переменным потоком воздуха – насыщенного и ненасыщенного аммиаком. Из данных рис. 4 видно, что при воздействии паров аммиака наблюдается быстрое возрастание интенсивности люминесценции и быстрое восстановление сигнала почти до исходного значения при продувке воздухом.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии исследуемого комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Karpol}$ с парами аммиака в диапазоне концентраций 3–330 ppm наблюдается отчетливый люминесцентный отклик: возрастание интенсивности люминесценции электродипольного перехода $5D_0-7F_2$ в два раза.

ВЫВОДЫ

Обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Karpol}$. Пока-

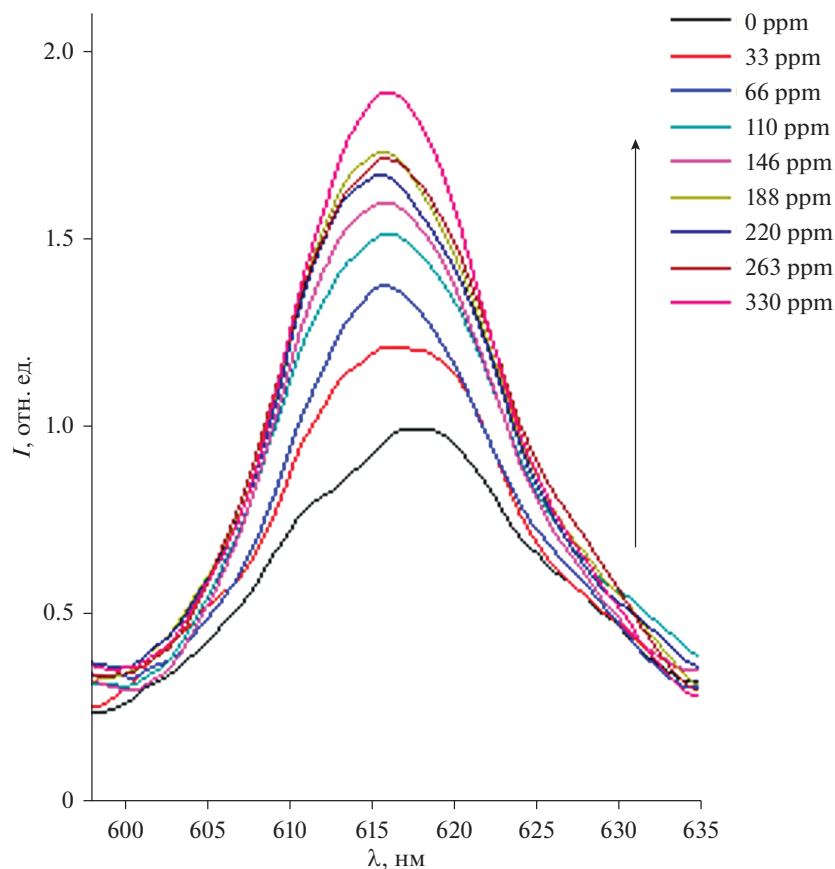


Рис. 3. Эволюция спектров люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Каргон}$ в полиэтилене при высоких концентрациях паров аммиака ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$) (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (300 К).

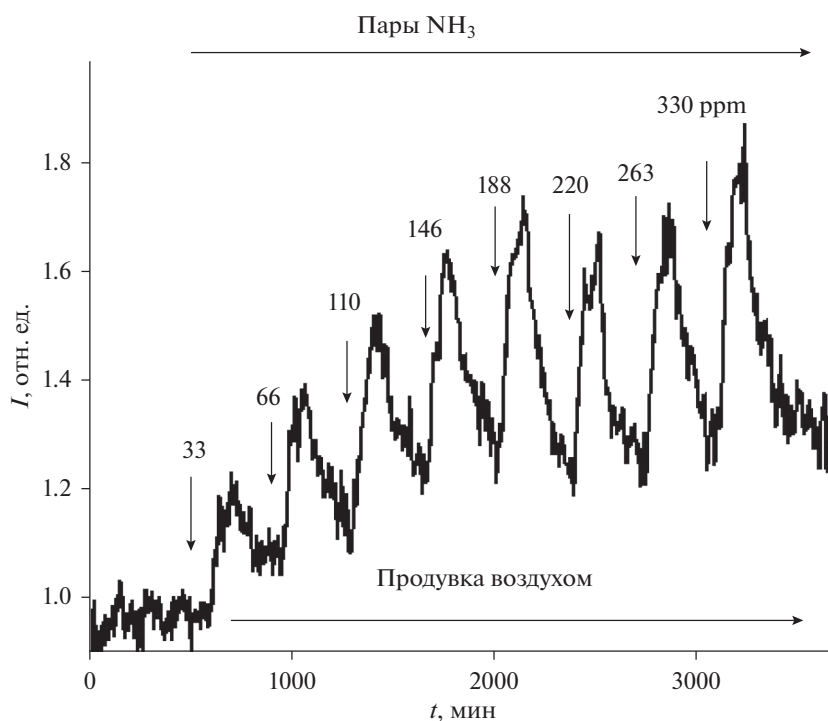


Рис. 4. Обратимость люминесцентного отклика комплекса $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Каргон}$ в полиэтилене в присутствии паров аммиака и при продувке воздухом ($\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$) (300 К).

зано, что взаимодействие хелата Eu(III) с парами аммиака приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III). В диапазоне концентраций 3–330 ppm наблюдается отчетливый люминесцентный отклик: возрастание интенсивности люминесценции электродипольного перехода $^5D_0-^7F_2$ в два раза. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил 3 ppm (максимально допустимая концентрация для NH_3). Установлена обратимость оптического отклика. Полученная хемосенсорная композиция с эффектом “включения” люминесценции при воздействии аналита перспективна для мониторинга окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu H., Cao C.-S., Kang X.-M., Zhao B.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 18003. <https://doi.org/10.1039/C6DT02213H>
2. *Bell T.W., Next N.M.* Artificial receptors for chemosensors, C.A. Taitt (Eds.) // Optical Biosensors: Present and Future. Elsevier Science. 2002. P. 331.
3. *Hu Z., Deibert B.J., Li J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5615. <https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>
4. *Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1126. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
5. *Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A., Ananias D.* // Chem. Soc. Rev. 2011. 40. P. 926. <https://doi.org/10.1039/C0CS00130A>
6. *Roy S., Chakraborty A., Maji T.K.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273–274. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.03.035>
7. *Cui Y., Chen B., Qian G.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273–274. P. 76. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.04.001>
8. *Mahata P., Mondal S.K., Singha D.K., Majee P.* // Dalton Trans. 2017. V. 46 P. 301. <https://doi.org/10.1039/C6DT03419E>
9. *Hu S.M., Niu H.L., Qiu L.G., Yuan Y.P., Jiang X., Xie A.J., Shen Y.H., Zhu J.F.* // Inorg. Chem. Comm. 2012. V. 17. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.12.037>
10. *Aulsebrook M.L., Graham B., Grace M.R., Tuck K.L.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375 P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.018>
11. *Germain M.E., Knapp M.J.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2543.
12. *Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S.* // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 155. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.11.004>
13. *Voznesenskii S.S., Sergeev A.A., Mirochnik A.G., Leonov A.A., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Emelina T.B., Kulchin Yu.N.* // Sensors and Actuators B: Chem. 2017. V. 246. № 7. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.034>
14. *Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A., Voznesenskii S.S.* // Spectrochim. Acta A. 2018. V. 200. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.084>
15. *Timmer B., Olthuis W., Berg A.* // Sens. Actuators. B. 2005. V. 107. P. 666. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.054>
16. *Karasev V.E., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Petukhova M.V., Lifar L.I.* // Rus. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 10. P. 746.
17. *Khlebunov A.A., Ionov D.S., Komarov P.V., Aristarkhov V.M., Sazhnikov V.A., Petrov A.N., Alfimov M.V.* // Instruments Exp. Tech. 2009. V. 52. P. 132. <https://doi.org/10.1134/S0020441209010229>
18. *Mu Y., Ran Y., Du J., Wu X., Nie W., Zhang J., Liu H.* // Polyhedron. 2017. V. 124. P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.12.030>
19. *Wang W., Yang J., Wang R., Zhang L., Yu J., Sun D.* // Crystal Growth & Design. 2015. V. 15. № 6. P. 2589. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00381>

УДК 541.14:544.522.12

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 2022 г. В. А. Сажников^{a, b, *}, Д. С. Ионов^a, М. В. Алфимов^{a, b}

^aЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1, Москва, 119421 Россия

^bМосковский физико-технический институт (Государственный университет),
Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: sazhnikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2021 г.

После доработки 29.08.2021 г.

Принята к публикации 29.08.2021 г.

В обзоре изложены основные этапы разработки флуоресцентных хемосенсорных материалов, выполненных в ЦФ РАН за последние 15 лет. Описаны системы на основе оригинальных красителей акридинового ряда, синтезированных в ЦФ РАН, а также на основе известных флуоресцентных красителей и флуорофоров семейства дикетонатов дифторида бора. Полимерные пленки и микро-частицы, а также кремнеземные микро- и наночастицы были изучены в качестве твердотельных матриц для хемосенсоров.

Ключевые слова: флуоресценция, сенсоры, летучие органические соединения

DOI: 10.31857/S0023119322010120

ВВЕДЕНИЕ

Проблема обнаружения, идентификации и измерения малых концентраций летучих органических соединений (ЛОС) актуальна как для мониторинга состава воздуха в окружающей атмосфере или в замкнутых помещениях, так и для неинвазивной диагностики состояния здоровья человека, в том числе в стрессовых ситуациях.

Как известно, флуоресцентный анализ является одним из самых простых и в то же время самых чувствительных методик в аналитической химии. Непрерывный прогресс в создании новых миниатюрных источников света и фотодетекторов на базе нанотехнологий делают их все более перспективными с практической точки зрения. Однако в настоящее время промышленно выпускаемых флуоресцентных хемосенсоров практически нет, хотя разработки соответствующих материалов и устройств ведутся довольно широко. В данном обзоре представлены результаты исследований в области разработки трех типов флуоресцентных хемосенсорных материалов, выполненных в Центре фотохимии РАН (с 2016 г. Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за последние 10–15 лет.

1. РАЗРАБОТКА СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 9-ДИАРИЛАМИНОАКРИДИНОВ

В ЦФ РАН было впервые установлено, что при УФ-облучении растворов дифениламина и тетрабромметана в толуоле или гексане наряду с трифенилметановыми красителями образуется новый, неизвестный в литературе краситель 9-дифениламиноакридин (9-ДФАА) (рис. 1, соединение 1). Было показано также ([1, 3] и цитируемые там ссылки), что применение производных исходных дифениламина и тетрабромметана позволяет провести в растворах аналогичный фотоиндуцированный синтез 9-дифениламиноакридина (9-ДФАА) (соединение 2), а также более сложного производного (соединение 3).

Следует отметить следующие структурные и электронные особенности этих соединений. На основе полученных рентгеноструктурных данных было установлено, что в соединениях 1–3 плоскость дифениламинного фрагмента развернута относительно плоскости акридинового фрагмента на угол от 45° до 80°. Наличие в соединениях 1–3 атома азота, обладающего неподеленной парой электронов, делает их достаточно сильными протонными акцепторами. Спектральные свойства нейтральных и заряженных форм этих молекул существенно отличаются. Проведенные квантово-химические расчеты (на основе DFT и TD-DFT ме-

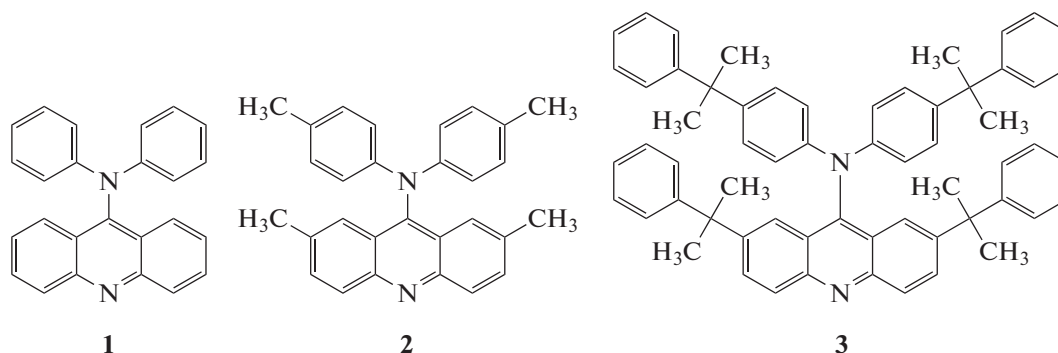


Рис. 1. Структурные формулы 9-дифениламиноакридина (**1**), 9-дитолиламиноакридина (**2**), полученный на основе ди-пара-толиламина (ДТА) и соединения **3**, полученного из исходного (4,4'-бис(альфа,альфа-диметилбензил)дифениламина, ДМБДФА).

тодов с использованием оптимизированной геометрии основного и возбужденного состояний) показали, что длинноволновые полосы являются переходами с внутримолекулярным переносом электрона от дифениламинного фрагмента на акридиновый цикл. Это приводит к большому увеличению дипольного момента этих молекул при электронном возбуждении и к появлению ярко выраженных сольватофлуорохромных свойств. В частности, оценки на основе сдвигов максимумов спектров флуоресценции 9-ДТАА в различных полярных растворителях дали значения $\mu_g = 2.6 D$ для основного и $\mu_e = 12 D$ для первого синглетного состояния ([1, 2] и цитируемые там ссылки).

В качестве примера на рис. 2 приведен спектр поглощения соединения **2**. Спектры поглощения соединений **1** и **3** в гексане практически совпадают со спектром **2**, имеющим максимумы полос поглощения в районе 290, 360 и 450 нм.

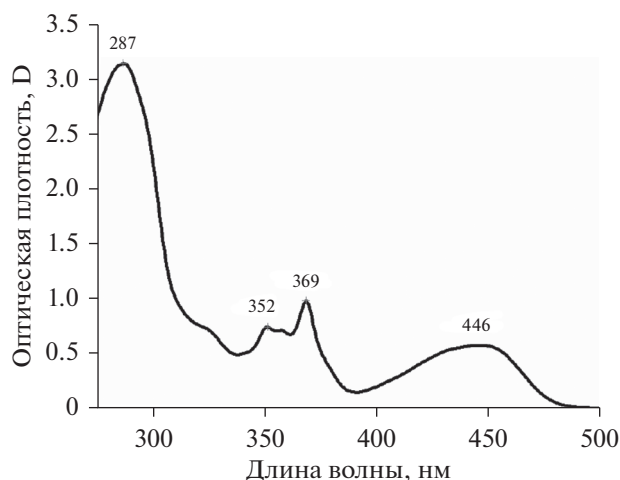


Рис. 2. Спектр поглощения 9-ДТАА в гексане ($c = 10^{-4}$ М). Цифры указывают положение максимумов полос.

При переходе к полярным растворителям (ТГФ, ацетон, ДМСО) для всех трех соединений наблюдается небольшой bathochromный сдвиг (от 300 до 500 см^{-1}) длинноволновой полосы. Во всех растворителях коэффициенты экстинкции в максимуме длинноволновых полос **1** и **2** составляют в среднем около 11000 л моль $^{-1}$ см^{-1} , для **3** — около 15000 л моль $^{-1}$ см^{-1} .

В отличие от спектров поглощения, максимумы полос флуоресценции нейтральных 9-дифениламиноакридинов **1–3** при переходе от неполярных к полярным растворителям испытывают значительные bathochromные сдвиги (от 3000 до 5000 см^{-1}) [2]. Общий вид зависимости основных параметров флуоресценции 9-ДТАА (интенсивности и положения полосы) от полярности растворителей, приведенный на рис. 3, указывает на возможность использования синтезированных диариламиноакридинов в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров, чувствительных к парам полярных растворителей.

Протонированные формы соединений **1–3** также могут быть использованы для аналитических целей. Расчеты показывают, что при протонировании энергетический интервал между НОМО и LUMO уменьшается (все орбитали при этом резко сдвигаются вниз по энергиям). Это приводит к наблюдаемым значительным сдвигам длинноволновых полос поглощения и флуоресценции соединений **1–3** в красную область.

Ниже представлены некоторые результаты проведенных исследований. В качестве полимерных матриц для приготовления сенсорных слоев на основе нейтральных флуорофоров **1–3** использовали полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и этилцеллюлозу (ЭЦ). Для получения тонких полимерных пленок использовали методику спинкоатинга. Было найдено, что полимерные пленки, допированные соединениями **1–3**, обладают достаточно яркой флуоресценцией с максимумом

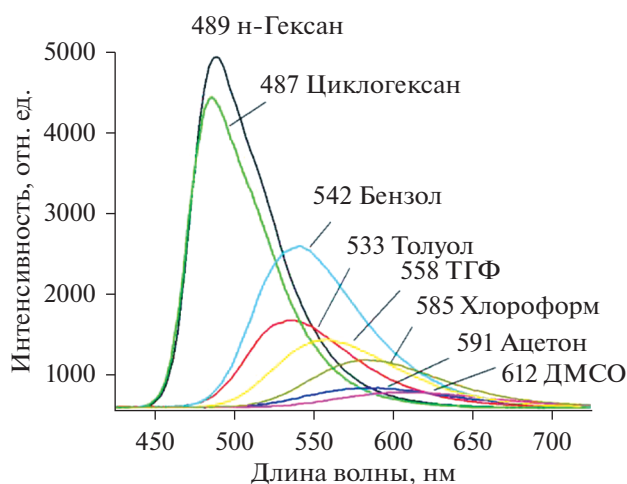


Рис. 3. Изменение интенсивности и положения полос флуоресценции 9-ДТАА в зависимости от полярности растворителей.

в районе 510–520 нм при возбуждении светодиодом с $\lambda = 375$ нм.

На рис. 4 представлены данные, относящиеся к ПС-пленкам, допированным 9-ДТАА. Видно, что выдерживание пленок в насыщенных парах толуола (рис. 4а) приводит к сдвигу максимума флуоресценции до 537 нм, что соответствует максимуму флуоресценции **2** в чистом толуоле (рис. 3). Наблюдаемые изменения отражают, по-видимому, процесс достраивания диффундирующими в пленку молекулами толуола сольватной оболочки вокруг молекул **2** до оболочки, характерной для чистого толуола. Процесс изменения флуоресценции полностью обратим: после удаления образца из атмосферы паров толуола спектр быстро (~20 с) и полностью восстанавливается.

На рис. 46 представлено изменение спектра флуоресценции ПС-пленки после выдерживания ее в течение нескольких минут в атмосфере насыщенных паров хлороформа. Видно, что по мере диффузии молекул CHCl_3 (ХФ) в пленку интенсивность флуоресценции уменьшается и одновременно наблюдается значительный сдвиг максимума полосы флуоресценции в сторону длинных волн (от 515 до 564 нм), хотя и меньший, чем в растворе хлороформа (сдвиг до 580 нм). Отметим, что сдвига до 580 нм не удается добиться даже при очень больших временах экспозиции. Кинетика падения интенсивности носит почти линейный характер.

Очевидно, что такое поведение может быть объяснено частичной сольватацией флуорофора **2** полярными молекулами ХФ. Наблюдаемые спектральные изменения в целом тоже носят обратимый характер. Однако при испарении молекул ХФ из пленки обратный сдвиг полосы в коротковолновую область происходит достаточно быстро (30 с) только для области от 560 до 530 нм, а процесс окончательного перехода от 530 нм до первоначального спектра с максимумом в районе 515 нм требует уже большего времени (до 100–300 с). Возможно, это следствие того, что энергия взаимодействия молекулы 9-ДТАА с одной или двумя оставшимися в сольватной оболочке молекулами ХФ имеет сравнительно большое значение.

Для дихлорметана процессы изменения спектров и кинетические кривые аналогичны случаю хлороформа. При насыщении парами дихлорметана (ДХМ) максимум полосы флуоресценции 9-ДТАА сдвинут сильнее (до 574 нм), чем в случае ХФ, однако и в этом случае наблюдаемый сдвиг меньше, чем сдвиг для раствора ДХМ (586 нм). В отличие от случая полярных ХФ и ДХМ, выдерживания пленки ПС-ДТАА в парах неполярного тетрахлорметана (ТХМ) приводит только к равно-

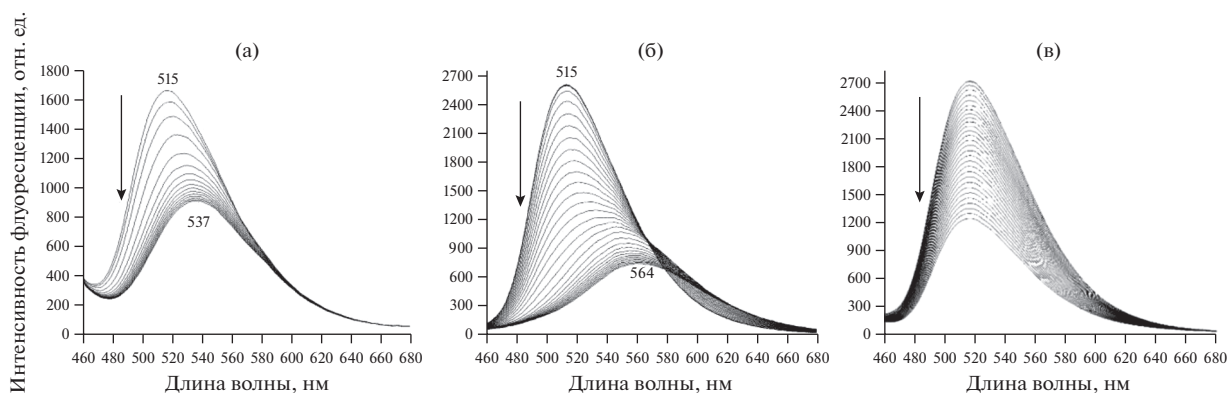


Рис. 4. Изменение со временем спектра флуоресценции ПС-пленок, допированных 9-ДТАА (**2**); (а) при выдерживании в насыщенных парах толуола; (б) — при выдерживании в насыщенных парах хлороформа; (в) тушение флуоресценции ПС-пленки с 9-ДТАА в насыщенных парах четыреххлористого углерода (кривые записаны с интервалами в 3 и 10 с соответственно).

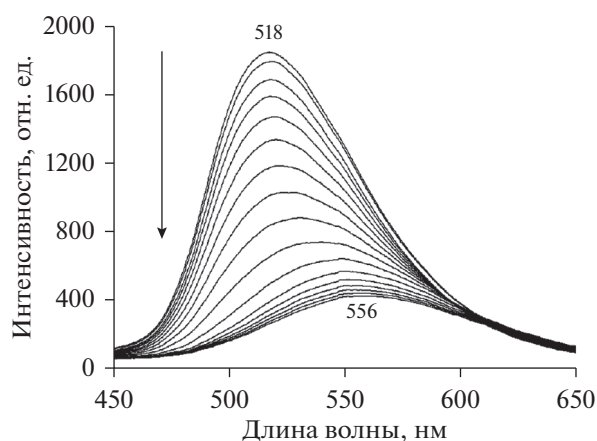


Рис. 5. Изменение спектра ПММА-пленки с 9-ДТАА в насыщенных парах ацетона.

мерному падению интенсивности флуоресценции без изменения положения максимума полосы флуоресценции (рис. 4в). Сам по себе этот факт представляет интерес с точки зрения сенсорных свойств ПС-слоев, допированных 1–3, так как он означает, что по характеру изменения спектра флуоресценции можно отличить случаи наличия в воздухе паров ТХМ от случая присутствия паров ДХМ или ХФ.

Аналогичные сдвиги наблюдаются для пленок на основе других полимеров. На рис. 5 показано изменение спектра флуоресценции полиметилметакрилатной пленки в парах ацетона.

Характер изменения спектров может сильно изменяться при варьировании природы полимера. В качестве иллюстрации на рис. 6а и 6б, приведены спектры пленок на основе полистирола и этилацетата. Видно, что как начальные, так и ко-

нечные спектры флуоресценции 9-ДТАА довольно сильно отличаются в этих двух пленках.

В описанном выше случае действия паров ТХМ на ПС-слои с нейтральным 9-ДТАА, одновременно с уменьшением интенсивности зеленой флуоресценции появляется новая, хотя и менее интенсивная полоса флуоресценции в красной области спектра с максимумом при 630 нм (рис. 7). При длительном экспонировании ПС-пленок в парах ТХМ (до 10 мин и более) наблюдается почти полный переход зеленой флуоресценции в красную.

Свечение в красной области спектра связано с появлением протонированной формы 2H^+ , которая легко отдает протон аммиаку или органическому основанию, обладающему большим чем у **2** сродством к протону. Протонированный 2H^+ может образоваться путем присоединения к **2** молекулы HCl , образующейся в ходе реакции фотопереноса электрона с молекулы **2** на молекулу CCl_4 и последующей необратимой диссоциации анион-радикала CCl_4^- на ион Cl^- и радикал CCl_3 .

На рис. 8 показано, как начальная слабая красная флуоресценция пленки преобразуется в яркую зеленую флуоресценцию под действием насыщенных паров пиридина. Аналогичные изменения наблюдаются в случае паров аммиака.

2. РАЗРАБОТКА СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Поскольку сольватофлуорохромные свойства присущи большому количеству широко известных красителей, некоторые из них наряду с 9-диариламиноакридинами были изучены в ЦФ РАН в качестве перспективных молекулярных сенсоров.

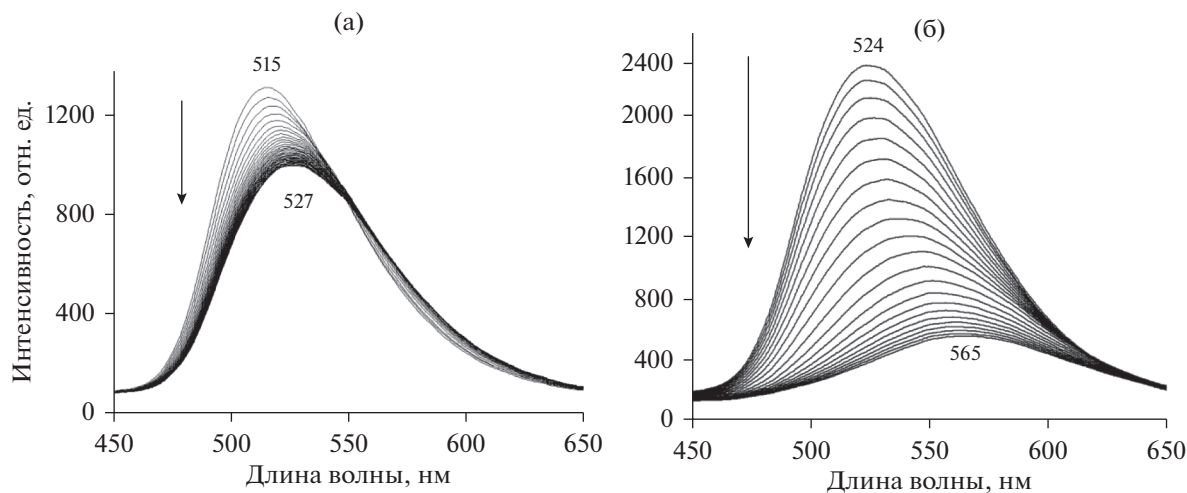


Рис. 6. (а) – Изменение спектра флуоресценции ПС-пленки с 9-ДТАА в насыщенных парах этанола; (б) – Изменение спектра флуоресценции ЭЦ-пленки с 9-ДТАА в насыщенных парах этанола.

Ниже приведены структуры некоторых соединений, относящихся ко второй группе индикаторов-флуорофоров.

Прежде всего, был изучен краситель Нильский красный (НК) (рис. 9), спектральные свойства которого близки к свойствам 9-диариламиноакридинов.

Сдвиги максимумов полос флуоресценции НК и изменения их интенсивности аналогичны изменениям, которые были описаны выше для 9-диариламиноакридинов. Отметим, что НК, как и 9-ДТАА, является нейтральным красителем, однако в отличие от 9-ДТАА он имеет несколько гетероатомов, способных образовывать межмолекулярные водородные связи (прежде всего это атомы кислорода и азота центрального кольца, которые имеют неподеленные пары электронов).

Для других красителей – акрифлавина, флуоресцеина, эозина, родаминов Б и БЖ, характерно присутствие боковых функциональных групп, способных образовывать различного типа водородные связи, а также возможность образования в некоторых случаях заряженных или лактонных форм.

Перечисленные выше красители вводили в полимерные слои и изучали флуоресцентные отклики на присутствие в воздухе паров аналитов. Однако скорость диффузии аналитов внутрь полимерных пленок сравнительно невелика. Кроме того, в пленки не всегда удается ввести достаточно большую концентрацию красителей. Поэтому, чтобы увеличить интенсивность флуоресцентного сигнала и уменьшить время отклика образцов, сенсорные слои изготавливались, как правило, на основе силикагельных микрочастиц (размером 6–10 микрон) с иммобилизованными на их поверхности или в объеме красителями. Использовали микрочастицы немодифицированного силикагеля С0 (Диафер-SIL, Диафер-С0) диаметром 10 мкм и порами порядка 100 Å или аналогичные модифицированные микрочастицы С1, С8, С18 (Диафер-С1, -С8, С-18), на поверхности которых часть ОН-групп замещена на алкильные группы (табл. 1).

Иммобилизация достигалась путем помещения микрочастиц в растворы красителей и выдерживании их в течение определенного времени до достижения нужной концентрации. На рис. 10 приведены типичные изображения окрашенных полимерных микрочастиц, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа.

Флуоресценция адсорбированных красителей зависит от взаимодействия красителя с присутствующими на поверхности микрочастиц функциональными группами. Например, взаимодействие НК с ОН-группами С0 (образование водородных связей) приводит к сильному гипсохромному сдвигу

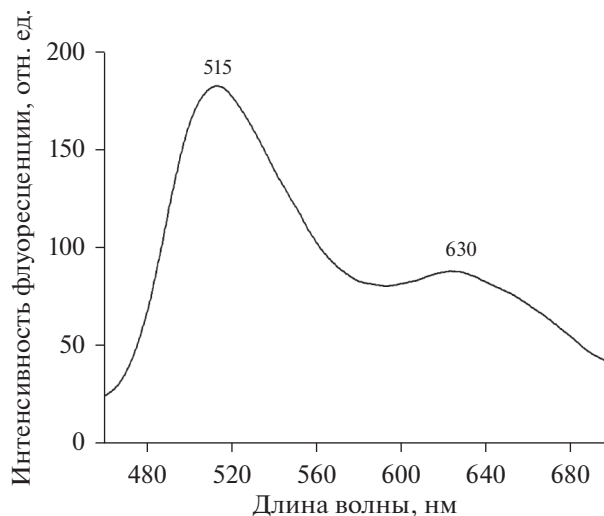


Рис. 7. Спектр флуоресценции ПС-пленки с 9-ДТАА после облучения светодиодом с $\lambda_{\text{max}} = 375$ нм в течение нескольких минут в парах четыреххлористого углерода.

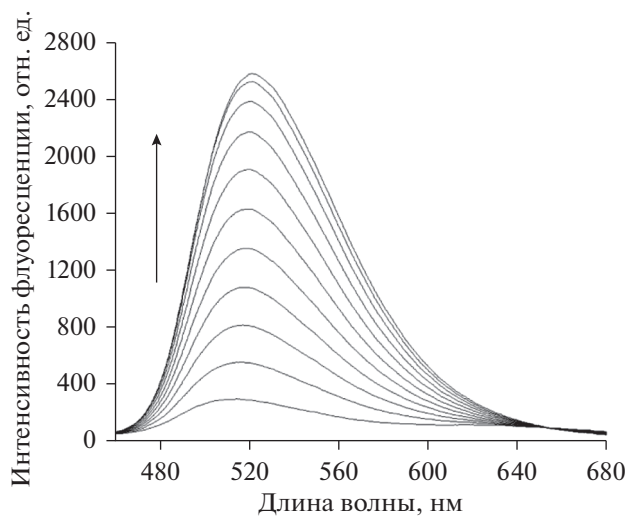


Рис. 8. Изменение спектра флуоресценции ПС пленки с 9-ДТААН⁺ (2H⁺) в парах пиридина (спектры записаны с интервалом в 5 с).

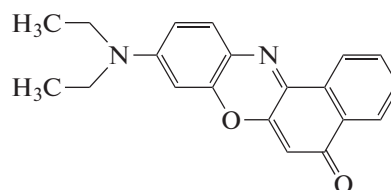


Рис. 9. Молекулярная структура красителя Нильского красного.

Таблица 1. Немодифицированные и модифицированные силикагельные микрочастицы

Матрица	
название	функциональная группа
Диасфер-С0, -SIL	—ОН
Диасфер-С1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Диасфер-С8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Диасфер-С18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—(CH}_2\text{)}_{17}\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

гу его спектра флуоресценции. С другой стороны, взаимодействие НК с нейтральными метильными группами С1 и С18 почти никак не сказывается на его спектре флуоресценции.

Очевидно, что молекулы аналитов также взаимодействуют с поверхностными функциональными группами матриц (например, этанол или ацетон образуют водородные связи с силанольными группами). В общем случае схема взаимодействий включает все возможные варианты взаимодействий между компонентами систем матрица/индикатор/аналит.

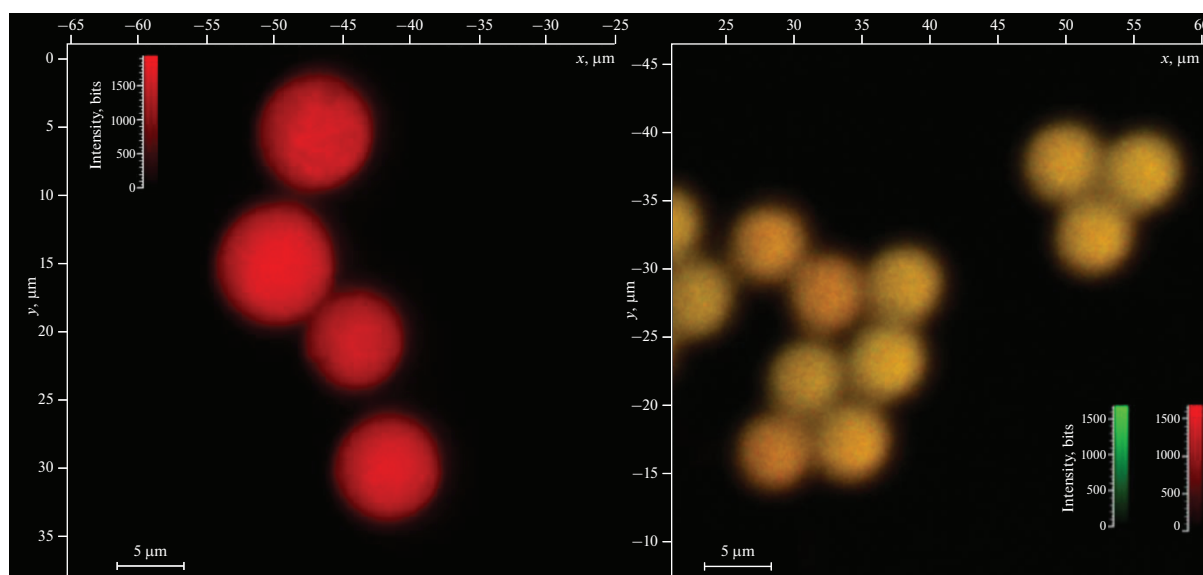
Возможность образования димеров красителей проиллюстрирована на рис. 11. Из зависимо-

сти спектра возбуждения флуоресценции Родамина 6Ж от его концентрации на поверхности кремнеземных частиц С0 (флуоресценция наблюдалась на 18000 см^{-1}) видно, что по мере увеличения концентрации спектр возбуждения сдвигается в длинноволновую область, что связано с образованием димеров.

Таким образом, в общем случае из адсорбированной (или ковалентно-связанной) молекулы флуорофора-индикатора и некоторого количества молекул функциональных групп за счет межмолекулярных взаимодействий на поверхности микрочастиц формируется наноразмерный супрамолекулярный рецепторный центр. Поверхностные функциональные группы (например, силанольные группы Si—ОН) обеспечивают затем адсорбцию молекул аналитов и их диффузию к рецепторам.

Результаты модельных расчетов строения и энергий образования комплексов показывают, в частности, что для акридина в качестве индикатора полистирольные матрицы в целом предпочтительнее с точки зрения сенсорных свойств, чем кремнеземные. Для детектирования метанола, этанола и хлороформа подходят обе матрицы, а для ацетона и ацетонитрила обе матрицы оказываются не самым лучшим вариантом и т.п.

При выдерживании сенсорных элементов в насыщенных или ненасыщенных парах аналитов наблюдается изменение интенсивности флуоресценции. Вследствие того, что в разных матрицах на поверхности расположены разные функциональные группы, взаимодействие одного и того же флуорофора-индикатора с такими группами

**Рис. 10.** Изображения флуоресцирующих микрочастиц, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа.

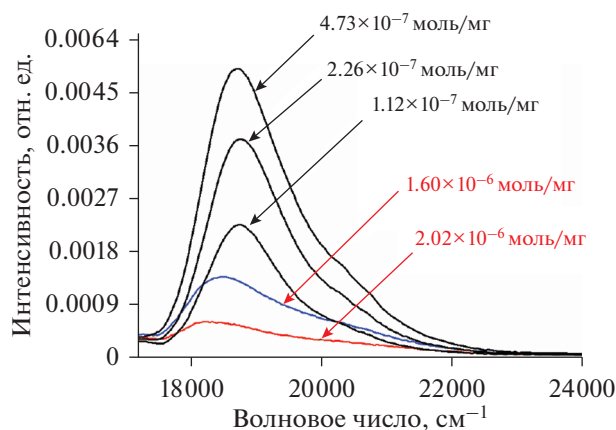


Рис. 11. Зависимость спектра возбуждения флуоресценции Родамина 6Ж от его концентрации на поверхности кремнеземных частиц С0 (флуоресценция наблюдалась на 18000 см⁻¹).

может привести как к тушению, так и к разгоранию флуоресценции. В табл. 2 просуммированы данные, полученные для трех матриц (полистирол, С0 и С1) и семи красителей (флуоресцеин, акрифлавин, 9-ДТАА, Нильский красный, эозин, родамин Б и родамин 6Ж).

Очевидно, что данные такого рода могут быть очень полезными для формирования матриц из сенсорных элементов. Например, на основе силикатных микрочастиц были сформированы матрицы из четырех сенсорных элементов, каждый из которых содержал один из 4 красителей (флуоресцеин, эозин, акрифлавин и 9-ДТАА). Затем эти матрицы подвергались действию паров аммиака и других аналитов. Анализ суммарных флуоресцентных откликов позволял идентифицировать каждый из аналитов. Очевидно, что такой подход может быть использован в дальнейшем для создания высокоселективных флуоресцентных сенсорных материалов. Для систематических исследования материалов данного класса был разработан специальный контрольно-измерительный стенд (КИС), способный осуществлять их высокопроизводительный скрининг [4, 5].

С помощью контрольно-измерительного стенда была изучена возможность регистрации флуоресцентных откликов сенсорных материалов на низкие концентрации ЛОС. В качестве примера на рис. 12 показан флуоресцентный отклик ($\lambda_{\text{возб}} = 500 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{набл}} = 550 \text{ нм}$) на пары ацетона сенсорного элемента на основе силикатных частиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж (аналогичные результаты были получены с помощью элементов на основе НК). Было показано, что с помощью КИС легко могут быть созданы и измерены концентрации аналитов в диапазоне от 100 до 1 млн⁻¹, а в некоторых случаях до долей млн⁻¹.

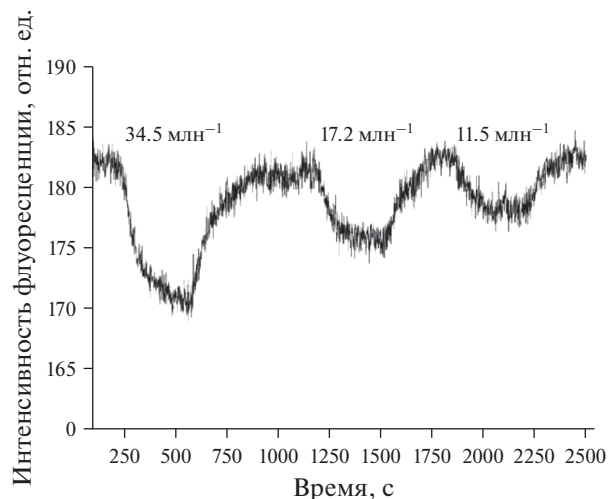


Рис. 12. Флуоресцентный отклик ($\lambda_{\text{возб}} = 500 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{набл}} = 550 \text{ нм}$) на пары ацетона сенсорного элемента на основе силикатных частиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж.

3. ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТ ДИФТОРИДА БОРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ХЕМОСЕНСОРОВ

Еще одним вариантом формирования супрамолекулярного рецепторного центра для аналитических целей является образование флуоресцентных комплексов между флуорофорами и молекулами аналитов. Такой вариант был предложен в ЦФ РАН при решении задачи количественного анализа смеси бензола, толуола и ксилолов. Согласно литературным данным, дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF_2 , хелатный комплекс BF_2 и дибензоилметана) в возбужденном состоянии образует в растворах с бензолом и его метилпроизводными флуоресцентные комплексы (эксиплексы). Проведенные в ЦФ РАН исследования впервые показали, что DBMBF_2 , адсорбированный на силикагельных микрочастицах или ковалентно-привитой на поверхности микро- или наночастиц, также образует флуоресцентные эксиплексы с метилпроизводными бензола при их сорбции из газовой фазы ([6, 7] и цитируемые там ссылки). При появлении в воздухе паров бензола или метилбензолов наблюдается одновременное тушение флуоресценции адсорбированного DBMBF_2 и разгорание флуоресценции соответствующих эксиплексов, в то время как при экспонировании образца в парах ацетона или этанола наблюдается просто тушение флуоресценции. На рис. 13а приведена упрощенная схема реакции образования эксиплекса на примере DBMBF_2 и толуола. На рис. 13б представлены спектры флуоресценции DBMBF_2 , его эксиплекса с толуолом и суммарный спектр, наблюдаемый в эксперименте при экспонировании материала в па-

Таблица 2. Комбинации матрица/краситель, флуоресценция которых изменяется при экспонировании в парах аналита

Матрица	Флуорофор	Изменение интенсивности
Аммиак		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Увеличение
Полистирол	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин 6Ж	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Эозин	Уменьшение
Силикагель-С0	9-ДТАА	Увеличение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Увеличение
Ацетон		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин 6Ж	Уменьшение
Силикагель-С0	Родамин Б	Уменьшение
Силикагель-С0	Эозин	Увеличение
Силикагель-С0	Акрифлавин	Уменьшение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Уменьшение
Этанол		
Полистирол	Акрифлавин	Увеличение
Полистирол	9-ДТАА	Уменьшение
Полистирол	Нильский красный	Увеличение
Силикагель-С0	Акрифлавин	Уменьшение
Силикагель-С1	9-ДТАА	Увеличение
Силикагель-С1	Нильский красный	Уменьшение
Силикагель-С1	Флуоресцеин	Увеличение

рах толуола. Отсутствие образования эксиплексов с молекулами других классов, таких как алканы, спирты и др., и, следовательно, неизменность формы спектра флуоресценции образцов в парах этих соединений делает материалы на основе флуорофоров данного класса селективными к ароматическим веществам [8–12].

Спектр излучения эксиплекса и эффективность его образования зависит от типа молекул, между которыми происходит комплексообразование, а также от параметров микроокружения. Уменьшение потенциала ионизации в ряду бензол–толуол–п-ксилол (9.24, 8.83, 8.44 эВ соответственно) сдвигает максимум флуоресценции эксиплекса в длинноволновую область. Эта зависимость может быть использована для достижения селективности между структурно близкими ароматическими молекулами. Для применения предлагаемого подхода к анализу бензола и его

производных в воздухе необходимо создать материал, в котором молекулы-флуорофоры располагаются в заданном окружении и доступны для взаимодействия с ароматическими молекулами, поступающими из газовой фазы. Для достижения максимальной чувствительности в материале необходимо наличие как можно большего количества флуорофоров, однако они должны находиться достаточно далеко друг от друга, чтобы не взаимодействовать между собой, так как в этом случае происходит агрегация, и возможность детектировать ароматические молекулы теряется. Совместить максимальную доступность молекул и максимизировать их количество возможно, если использовать материалы с развитой поверхностью. Такие материалы были получены путем самосборки из наночастиц, на поверхности которых располагались молекулы-флуорофоры. Как показано на рис. 14а, материал состоит из следующих структурных элементов, имеющих различный масштаб: микрочастиц диаметром 1–10 мкм, наночастиц диаметром 30–100 нм и наноразмерных поверхностных супрамолекулярных рецепторных центров площадью 2–4 нм², включающих молекулу-флуорофор и ее окружение. Данная структура позволяет получить проницаемый для молекул газа материал с высокой чувствительностью к ароматическим соединениям и коротким временем отклика с использованием технологий струйной печати из заранее синтезированных чернил на основе микро- и наночастиц [13, 14].

Была разработана физико-химическая модель, позволяющая описать зависимость спектров флуоресценции хемосенсорных материалов от концентрации анализируемых веществ в газовой смеси [15]. Согласно полученной модели, спектр флуоресценции материала в присутствии ароматических веществ представляет собой линейную комбинацию спектров флуоресценции флуорофора и его эксиплексов с данными соединениями. Коэффициенты перед спектрами зависят от концентрации ароматических молекул. Зная формы этих спектров, с помощью решения обратной задачи можно найти коэффициенты линейной комбинации, а из них получить концентрации. Формы спектров и другие параметры могут быть найдены путем калибровки измерительной системы по отдельным соединениям, калибровка по смесям веществ не требуется. Разработанный способ позволяет непрерывно и в реальном времени измерять концентрации ароматических веществ в двух- и трехкомпонентных смесях в воздухе, что было продемонстрировано экспериментально [16, 17].

На рис. 15 приведено сравнение значений концентраций бензола, толуола и п-ксилола в воздухе, который поступал в экспериментальную ячейку, и значений, измеренных с использованием разработанного хемосенсорного материала. Из-

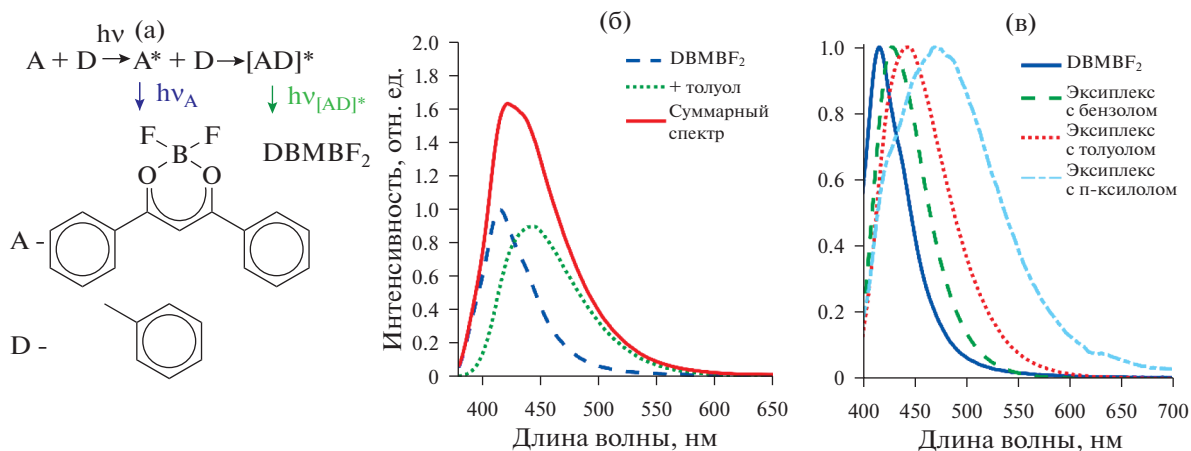


Рис. 13. (а) – схема реакции образования эксимера на примере DBMBF₂ и толуола; (б) – спектры флуоресценции флуорофора DBMBF₂, его эксимера с толуолом и суммарный спектр, наблюдаемый в эксперименте; (в) – спектры флуоресценции флуорофора DBMBF₂ и его эксимеров с бензолом, толуолом и п-ксилолом.

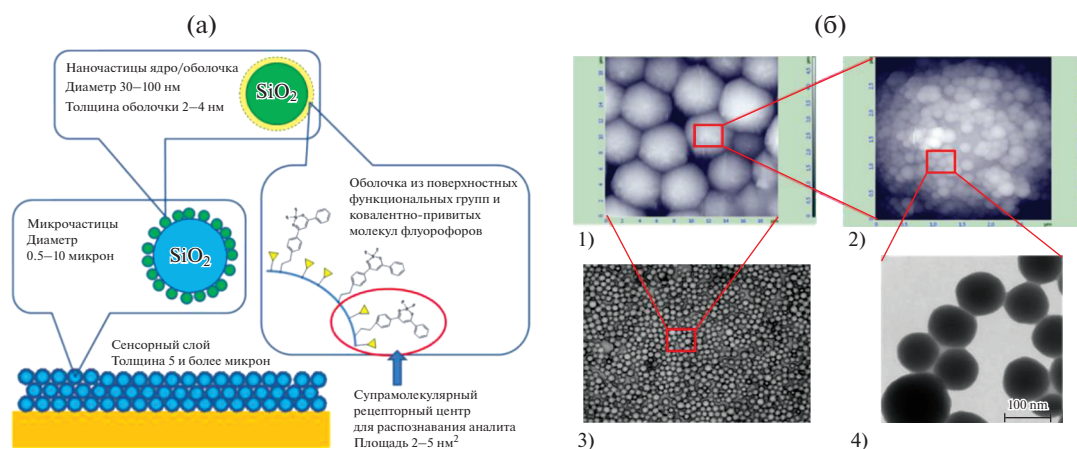


Рис. 14. (а) – Схематическое изображение строения сенсорного материала; (б) – экспериментальные данные о строении разработанного сенсорного материала: оптическая микрофотография сенсорного слоя на поверхности стекла ((б1) – размер поля 220 × 160 мкм), АСМ-изображения группы микрочастиц ((б2) – размер поля 20 × 20 мкм, одной микрочастицы, покрытой наночастицами ((б3) – размер поля 3 × 3 мкм и ТЕМ-изображение группы наночастиц типа ядро-оболочка ((б4) – размер поля 0.4 × 0.4 мкм [13, 14].

мерение проводилось путем поиска коэффициентов разложения спектра флуоресценции материала на сумму четырех спектров и последующего вычисления по найденным коэффициентам концентраций. Спектры, на которые производилось разложение, получали заранее в процессе калибровки, используя процедуру многомерной нелинейной регрессии в соответствии с разработанной моделью. На верхнем графике представлено сравнение значений концентрации бензола, на среднем – толуола, на нижнем – п-ксилола. Вначале в ячейку подаются наборы концентраций бензола, потом толуола, затем п-ксилола. После этого подается одна концентрация бензола и одна концентрация толуола и двухкомпонентная смесь данных веществ. Затем подается последовательно

по одной концентрации бензола, толуола и п-ксилола и их трехкомпонентная смесь. Из графиков видно, что как в случае отдельных веществ, так и в случае смесей, измеренные концентрации хорошо совпадают с поданными в ячейку. Как следует из представленных данных, разработанный способ позволяет измерять концентрации ароматических соединений в двух- и трехкомпонентных смесях в воздухе.

На основе исследований и разработок, описанных выше, были созданы и успешно испытаны образцы датчиков и газоанализаторов, в которых внедрен разработанный метод [18–20] (см. рис. 16). Разработанные газоанализаторы способны определять бензол, толуол и п-ксилол в смесях с пределом детектирования на уровне 0.5 ПДК для

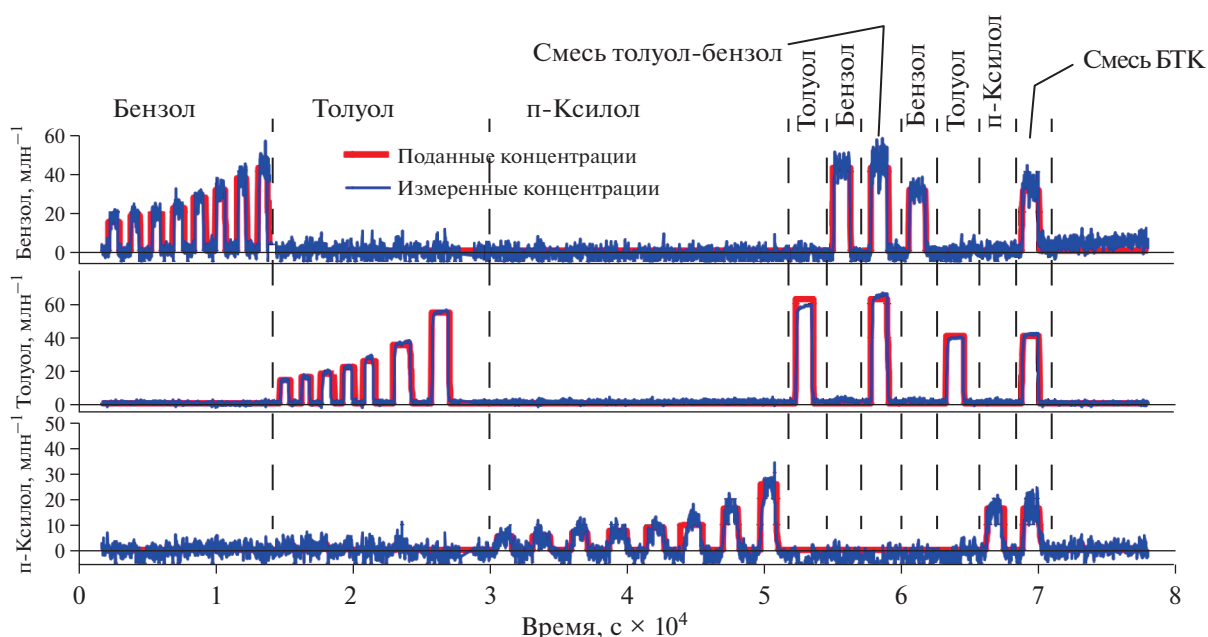


Рис. 15. Сравнение концентраций бензола, толуола и ксилола, поданных в экспериментальную ячейку и измеренных с помощью разработанных материалов, в ходе эксперимента. На рисунке красным показано изменение концентрации в ходе эксперимента, синим показаны показания датчика. Сверху обозначены моменты подачи ароматических веществ [16].

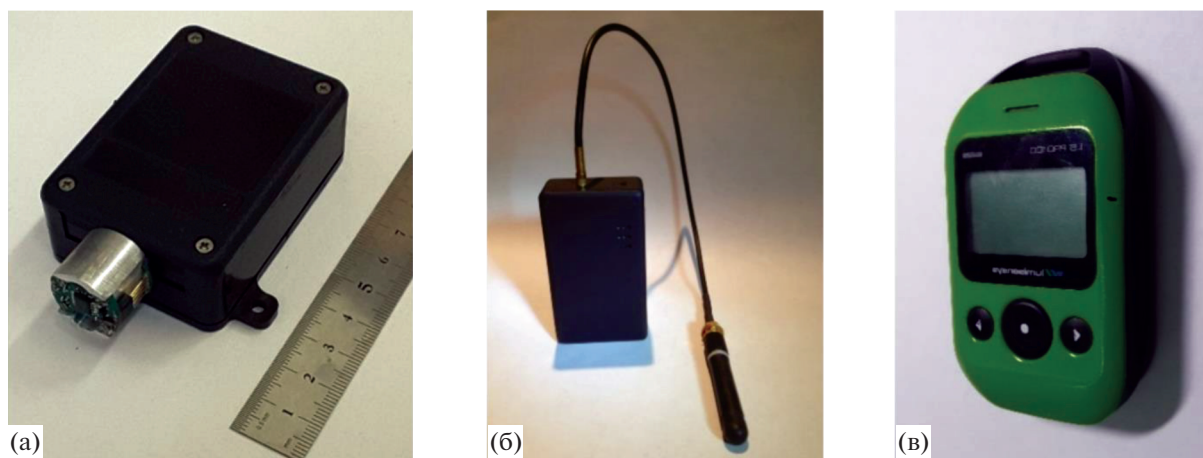


Рис. 16. Лабораторные образцы газоанализаторов БТК: (а) – проводной датчик БТК, (б) – беспроводной датчик БТК, (в) – газоанализатор БТК.

воздуха рабочей зоны. Время реакции для бензола не более 30 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фундаментальные и прикладные исследования, проведенные в ЦФ РАН, позволили разработать рациональный подход к конструированию флуоресцентных хемосенсорных материалов для детектирования летучих органических соединений. В основе предлагаемого метода лежит кон-

цепция рецепторного центра, включающего молекулу-индикатор с изменяющимися при взаимодействии с ЛОС спектрально-люминесцентными характеристиками и окружающие группы матрицы носителя. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь между составом и строением рецепторного центра (химическим составом и строением матрицы, структурой и спектрально-люминесцентными характеристиками флуорофоров) и функциональными характеристиками хемосенсорных материалов (чувствительностью и

селективностью к ароматическим молекулам). Рассматриваемый подход был успешно применен при разработке новых типов газоанализаторов, способных селективно измерять ароматические вещества в многокомпонентных газовых смесях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сажников В.А., Аристархов В.М., Сазонов С.К., Ведерников А.И. и др. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 6. С. 490.
2. Ионов Д.С., Коваленко В.А., Хлебунов А.А. и др. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 342.
3. Sazhnikov V.A., Khlebnov A.A., Sazonov S.K. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1053. P. 79.
4. Хлебунов А.А., Ионов Д.С., Комаров П.В. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 1. С. 145.
5. Юрасик Г.А., Ионов Д.С. // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 1. С. 121.
6. Сажников В.А., Аристархов В.М., Мирочник А.Г. и др. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 437. № 2. С. 201.
7. Сажников В.А., Музафаров А., Копысов В.Н. и др. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 24.
8. Arias Espinoza J.D., Sazhnikov V., Smits E.C.P. et al. // J. Fluoresc. 2014. V. 24. № 6. P. 1735.
9. Ионов Д.С., Сажников В.А., Юрасик Г.А. и др. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 473.
10. Kononevich Y.N., Sazhnikov V.A., Belova A.S. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 35. P. 13725.
11. Kononevich Y.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A. et al. // Tetrahedron Lett. 2020. V. 61. № 31. P. 152176.
12. Kononevich Y.N., Temnikov M.N., Korlyukov A.A. et al. // Chempluschem. 2020. V. 85. № 6. P. 1111.
13. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Кононевич Ю.Н. и др. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12, № 7–8. С. 13.
14. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Молчанов С.П. и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 55.
15. Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Антонов А.В. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 210.
16. Ionov D., Yurasik G., Kononevich Y. et al. // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 341.
17. Katanov I., Kupriyanov A., Ionov D. et al. // CEUR Workshop Proceedings. 2020. V. 2667.
18. Ионов Д.С., Сажников В.А., Алфимов М.В. // пат. 2649038 Рос. Федерация, опубл. 27.08.2011. Бюл. № 24. 8 с.
19. Ионов Д.С., Алфимов М.В., Сажников В.А. и др. // пат. 2534729 Рос. Федерация, опубл. 29.03.2018. Бюл. № 10. 10 с.
20. Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Sabik S. et al. // Procedia Engineering. 2012. V. 47.

УДК 541.143/.144.8+541.17

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОБЕНЗОЛА С ОЛЕФИНАМИ. ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

© 2022 г. С. Д. Плехович^а, *, С. В. Зеленцов^а, Ю. В. Минасян^а, И. Т. Гримова^а^а ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: senypl@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

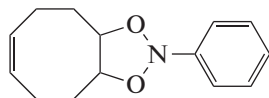
Методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе выполнено моделирование реакции нитробензола с этеном в T_1 состоянии. Изучен механизм реакции и определены энергия активации для взаимодействия *o,m,n* – PhNO₂-R, где R=CH₃, CCl₃, CF₃, Cl. Установлено, что взаимодействие олефинов с нитрометаном в триплетном состоянии (T_1) протекает в три реакции. Выявлено увеличение энергии активации, связанное со стерическим фактором в реакциях присоединения этена к RNO₂Ph, где R находится *орто*-положениях. Обнаружен факт уменьшения энергии активации в реакциях распада продукта первой стадии присоединения нитросоединений к олефинам – бирадикала, в котором R находится в *орто*-положении, связанной со стерическим фактором.

Ключевые слова: квантовая химия, триплетное состояние, олефины, нитросоединения, DFT, окисление, переходное состояние

DOI: 10.31857/S0023119322010107

В 1956 г. Бучи и Айер [1] сообщили о том, что при облучении смеси нитробензола и 2-метил-2-бутена УФ светом образуется несколько продуктов с малыми выходами. Последующее установление их строения показало, что взаимодействие идет именно по этиленовой связи. Эти авторы предположили, что в качестве промежуточных веществ образуется 1,3,2-диоксазолидин.

Известно [2], что НС взаимодействует с олефином с образованием аддукта (**1**). В триплетном состоянии НС представляет собой активную частицу – бирадикал, который, как мы считаем, может взаимодействовать с непредельными углеводородами, в частности, с олефинами, по двойной связи с образованием бирадикального аддукта.

**1**

Доказательства корректности этого предположения приведены в работе [2], где показано, что облучение УФ светом смеси нитробензола и циклогексена при -78°C привело к появлению прозрачного раствора, который окрашивался при повышении температуры. В ИК спектре, зарегистри-

рованном в хлороформе при -20°C отсутствовало поглощение карбонильной группы. Однако при комнатной температуре данное поглощение было найдено при 1720 см^{-1} . Описанная в работе [2] совокупность спектральных данных согласуется со строением соединения **1** и с результатами работы [1].

Таким образом, в ходе реакций взаимодействия НС с олефинами, в зависимости от мультиплетности исходных реагентов, возможно получение соединения **1**. Однако дальнейший путь превращения соединения **1** неизвестен. Неизвестно в каком состоянии в синглетном или триплетном протекает реакция. Кроме того, неясна структура переходных состояний изучаемых реакций, а также величины энергий активации всех стадий процессов.

Целью нашей работы явилось квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия олефинов с ароматическими НС, с образованием окисей олефинов и определение влияния заместителей акцепторного и донорного типов на реакцию.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для расчета использована программа Gaussian 03 [3]. Расчеты проводились в рамках метода

uB3LYP/6-311g++(d,p) [4, 5]. Поиск геометрического строения переходных состояний проводили при помощи методов TS, QST2 и QST3 [6]. Энергии активации реакций рассчитывались как разности между полными энергиями переходных состояний и полными энергиями исходных соединений с учетом энергий нулевых колебаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно работе [7] триплетном состоянии присоединение НС к олефинам включает следующие реакции: в первой реакции происходит возбуждение НС до состояния S_1 , а затем ИКК его в состояние T_1 согласно схеме 1. Разница энергий между S_1 и T_1 составляет 0.22 эВ [8].

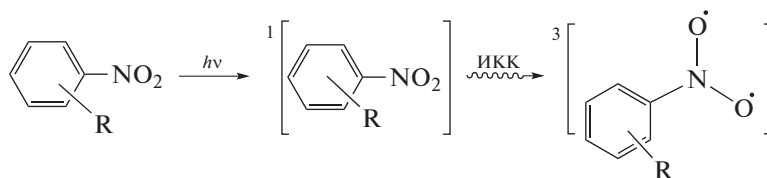


Схема 1.

Следующей реакцией является присоединение триплетного НС по двойной связи олефина

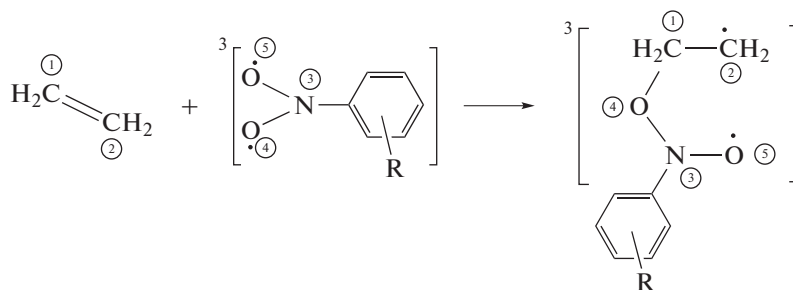


Схема 2.

где R – CH₃, CCl₃, CF₃, Cl.

В третьей реакции происходит распад получившегося аддукта в окись и нитрозометан, находящийся в триплетном состоянии (схема 3).

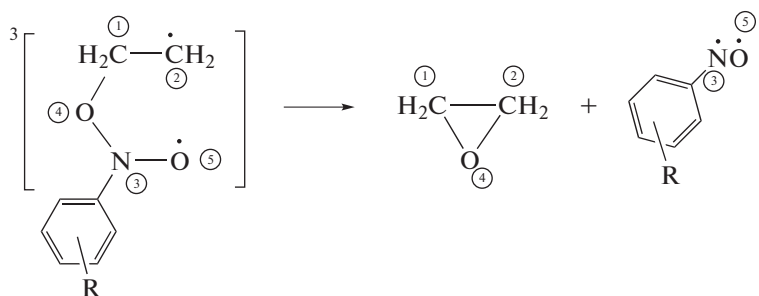


Схема 3.

где, R – CH₃, CCl₃, CF₃, Cl

Обсуждение механизма реакции взаимодействия этена с нитросоединениями

Для всех исследуемых реакций, находящихся в синглетном состоянии, третья реакция преимущественно протекает в сторону образования цик-

лических соединений таких как: *o*-C₈H₁₀NO₂(Т), *m*-C₈H₁₀NO₂(Т), *p*-C₈H₁₀NO₂(Т). Это происходит из-за того, что более выгодным (низким по энергии) являются циклические соединения по сравнению с окисью этилена и нитросодержащими веществами. Для молекул в триплетном состоянии реакция протекает в сторону образования окисей этилена и нитросодержащих веществ.

Таблица 1. Энергии активации исследуемых реакций

Реакция окисления	Стадия 1	Стадия 2	ΔH_e (стадия 1)	ΔH_e (стадия 2)
$H_2C=CH_2 + o\text{-ClNO}_2\text{Ph}$	3.4	12.4	-12.6	-26.6
$H_2C=CH_2 + m\text{-ClNO}_2\text{Ph}$	1.9	14.9	-15.7	-20.2
$H_2C=CH_2 + p\text{-ClNO}_2\text{Ph}$	2.2	14.9	-15.5	-19.9

Таблица 2. Результаты расчета распределения спиновой плотности на молекулах второй реакции

№ атома	Исходные компоненты		Переходное состояние	Продукты реакции
	$C_2H_4(S)$	$para\text{-PhNO}_2Cl(T)$		
(1)C	—	—	-0.011	$para\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2(T)$ -0.030
(2)C	—	—	0.264	1.005
(3)N	—	0.362	0.368	0.359
(4)O	—	0.720	0.645	0.062
(5)O	—	0.715	0.608	0.419
	$C_2H_4(S)$	$meta\text{-PhNO}_2Cl(T)$		$meta\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2(T)$
(1)C	—	—	-0.007	-0.033
(2)C	—	—	0.210	1.007
(3)N	—	0.356	0.367	0.358
(4)O	—	0.719	0.675	0.068
(5)O	—	0.721	0.637	0.423
	$C_2H_4(S)$	$ortho\text{-PhNO}_2Cl(T)$		$ortho\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2(T)$
(1)C	—	—	-0.057	-0.036
(2)C	—	—	0.392	1.009
(3)N	—	0.342	0.375	0.350
(4)O	—	0.624	0.565	0.057
(5)O	—	0.762	0.632	0.430

Энергия активации изученных нами реакций представлена в табл. 1. Согласно табл. 1, в реакциях взаимодействия этилена с нитросоединениями прослеживается некоторая закономерность. Максимальное значение величины энергии активации определено для реакции взаимодействия этилена с $o\text{-ClNO}_2\text{Ph} = 3.4$ ккал/моль ($\Delta_r H = -12.6$ ккал/моль). Промежуточное положение занимает величина энергии активации для этилена с $p\text{-ClNO}_2\text{Ph} = 2.2$ ккал/моль ($\Delta_r H = -15.5$ ккал/моль). Минимальное для этилена с $m\text{-ClNO}_2\text{Ph} = 1.9$ ккал/моль ($\Delta_r H = -15.7$ ккал/моль). Снижение энергии активации в данном ряду, по всей видимости, связано с влиянием одного из факторов, а именно энтальпии реакции [7]. Согласно работе [7] для реакций присоединения и отрыва, одним из факторов, влияющих на увеличение энергии активации, является энтальпия реакции, при увеличении которой, происходит и увеличение энергии активации.

Нитросоединение в триплетном состоянии, представляет собой бирадикал со спиновой плотностью локализованной, главным образом, на атомах кислорода. Нитросоединение испытывает 1,2-присоединение по двойной связи олефина с образованием фрагмента $o\text{-}, m\text{-}, p\text{-ClC}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$.

В табл. 2 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте для первой реакции, с соединениями: $o\text{-PhNO}_2Cl$, $m\text{-PhNO}_2Cl$, $p\text{-PhNO}_2Cl$.

Исходя из данных, приведенных в табл. 2 видно, что соединения $o\text{-PhNO}_2Cl$, $m\text{-PhNO}_2Cl$, $p\text{-PhNO}_2Cl$ представляют собой бирадикал со спиновой плотностью, сосредоточенной на атомах C(2) и O(5). В третьей реакции в результате которой происходит образование окиси этилена в синглетном состоянии и нитрозосоединений в триплетном состоянии при распаде соединений $o\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$, $m\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$, $p\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$. Макси-

Таблица 3. Результаты расчета распределения спиновой плотности на молекулах третьей реакции

№ атома	Исходные компоненты	Переходное состояние	Продукты реакции	
	<i>p</i> -C ₈ H ₁₀ NO ₂ (Т)		Окись этилена (S)	<i>p</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.030	-0.048	—	—
(2)C	1.005	0.690	—	—
(3)N	0.359	0.705	—	0.877
(4)O	0.419	-0.197	—	—
(5)O	0.062	0.626	—	0.834
	<i>m</i> -C ₈ H ₁₀ NO ₂ (Т)		Окись этилена (S)	<i>m</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.033	-0.048	—	—
(2)C	1.007	0.690	—	—
(3)N	0.358	0.702	—	0.883
(4)O	0.068	-0.196	—	—
(5)O	0.423	0.630	—	0.834
	<i>o</i> -C ₈ H ₁₀ NO ₂ (Т)		Окись этилена (S)	<i>o</i> -PhNOCl(T)
(1)C	-0.036	-0.050	—	—
(2)C	1.009	0.715	—	—
(3)N	0.350	0.662	—	0.867
(4)O	0.057	-0.206	—	—
(5)O	0.430	0.651	—	0.829

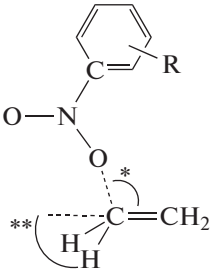
мальные значения энергии активации (табл. 2) прослеживаются для реакции распада продуктов присоединения этилена с *m*-PhNO₂Cl и *p*-PhNO₂Cl 14.9 ккал/моль ($\Delta_r H = -20.2$ и -19.9 ккал/моль соответственно). Меньшее значение для реакции с *o*-PhNO₂Cl 12.4 ккал/моль ($\Delta_r H = -26.6$ ккал/моль). Увеличение энергии активации также согласуется с увеличением энтальпии реакции. Рассмотрим распределение спиновой плотности в третьей реакции (табл. 3). В табл. 3 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте для третьей реакции, с соединениями: *o*-PhNO₂Cl, *m*-PhNO₂Cl, *p*-PhNO₂Cl. По данным таблицы можно сделать вывод, что в ходе реакции образуется бирадикал – нитрозосоединение с максимальной спиновой плотностью на атомах N(3) и O(5).

Влияние акцепторных и донорных заместителей на реакции взаимодействия ароматического нитросоединения с олефином

На энергию активации оказывает сильное влияние следующие факторы: энтальпия реакции, прочность образующейся связи, различная электроотрицательность атомов реакционного

центра, стерический эффект и другие. Согласно данным табл. 4 для реакций со всеми заместителями во всех положениях наблюдается общая закономерность в реакциях присоединения: с уменьшением энтальпии реакции происходит уменьшение энергии активации. Так, например, для CH₃ наименьшее значение энтальпии реакции -14.9 ккал/моль и энергия активации составляет 2.8 ккал/моль. Кроме того, хорошо видно влияние стерического эффекта, ярко выраженного для реакции присоединения, в которых радикалы находятся в *орто*-положении. Стерический эффект приводит к значительному увеличению энергии активации реакций присоединения. Кроме того, наблюдается и изменение угла атаки нитросоединения до максимального значения по сравнению с *мета*- и *пара*-положениями, а также уменьшение длины связи C—O – для соединений, в которых радикалы находятся в *орто*-положении, что способствует увеличению энергии активации образования такого соединения. Согласно табл. 4, максимальное значение величины энергии активации найдено для реакции этена с *o*-C₈H₁₀NO₂ и равно 3.7 ккал/моль ($\Delta_r H = -13.38$ ккал/моль, где $\Delta_r H$ – энтальпия реакции). Промежуточное значение занимают величины энергии активации для реакции взаимо-

Таблица 4. Геометрия переходного состояния, энергия активации и энтальпия второй реакции

Нитробензол				
$r(\text{C}-\text{O}) = 2.27$ $\varphi_{\text{атак.}} = 97.9$ $\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 2.7$ $\Delta_r H = -15.0$				
R	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	
CH ₃	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.14$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.8$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.7$ $\Delta_r H = -13.4$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.26$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.78$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 2.8$ $\Delta_r H = -14.9$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.26$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.85$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.0$ $\Delta_r H = -14.8$	
CCl ₃	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.16$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.42$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 3.0$ $\Delta_r H = -12.7$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.43$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.10$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.7$ $\Delta_r H = -15.9$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.52$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 98.6$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.7$ $\Delta_r H = -15.9$	
CF ₃	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.23$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 98.9$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.8$ $\Delta_r H = -14.6$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.51$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.9$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 1.4$ $\Delta_r H = -16.1$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.56$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 99.73$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.7$ $E_a = 1.3$ $\Delta_r H = -16.1$	
Cl	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.14$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 100.85$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.9$ $E_a = 3.4$ $\Delta_r H = -12.6$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.38$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.03$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.81$ $E_a = 1.9$ $\Delta_r H = -15.7$	$r(\text{C}-\text{O}) = 2.33$ $^*\varphi_{\text{атак.}} = 97.25$ $^{**}\varphi_{\text{пирам.}} = 67.8$ $E_a = 2.2$ $\Delta_r H = -15.5$	

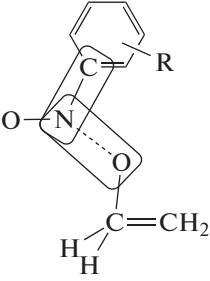
действия этена с *o*-PhNO₂CCl₃ и *o*-PhNO₂Cl, равные E_a (*o*-PhNO₂Cl) = 3.39 ккал/моль ($\Delta_r H = -12.57$ ккал/моль), E_a (*o*-PhNO₂CCl₃) = 2.95 ккал/моль ($\Delta_r H = -12.69$ ккал/моль). Значительное снижение энергии активации наблюдается для реакций *o*-PhNO₂CF₃ с этеном E_a (*o*-PhNO₂CF₃) = 1.8 ккал/моль ($\Delta_r H = -14.59$ ккал/моль). Увеличение энергии согласуется с увеличением энтальпии реакции.

Для третьей реакции, согласно табл. 5, наблюдается обратная тенденция, заключающаяся в уменьшении энергии активации для соединений, в которых заместители находятся в *орто* положении в бензольном кольце. Это происходит за счет различной электроотрицательности атомов, которая вносит существенный вклад в энергию ак-

тивации в реакциях распада: чем больше разница, тем меньше энергия активации, что и наблюдается для атомов азота и углерода в реакционном центре с заместителями в *орто*-положении $o\text{-}\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$ по сравнению с заместителями в *мета*-положении $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.587$ [9].

Для третьей реакции, согласно табл. 5, минимальное значение энергии активации соответствует распаду бирадикала на окись этилена и нитрозосоединение E_a (*o*-PhNOCCl₃) = 12.4 ккал/моль ($\Delta_r H = -29.9$ ккал/моль), а также на окись этилена и нитрозосоединение E_a (*o*-PhNOCl) = 12.4 ккал/моль ($\Delta_r H = -26.2$ ккал/моль). Повышение энергии активации наблюдается для реакции распада на окись этилена и нитрозосоединение E_a (*o*-PhNO₂CF₃) = 12.9 ккал/моль ($\Delta_r H =$

Таблица 5. Геометрия переходного состояния, энергия активации и энтальпия третьей реакции

Нитробензол				
R	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	
	$r(\text{N}-\text{O}) = 2.14$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.082$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$ $E_a = 13.5$ $\Delta_r H = -24.0$			
CH ₃	$r(\text{N}-\text{O}) = 2.14$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.082$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.204$ $E_a = 13.5$ $\Delta_r H = -24.0$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.08$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.587$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.88$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.07$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.307$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.3$	
CCl ₃	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.299$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.404$ $E_a = 12.4$ $\Delta_r H = -29.9$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.302$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.302$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.3$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.85$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.203$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.095$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.8$	
CF ₃	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.195$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.939$ $E_a = 12.9$ $\Delta_r H = -26.1$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.113$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.548$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.3$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.85$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.141$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.334$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.9$	
Cl	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.043$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 1.5$ $E_a = 12.4$ $\Delta_r H = -26.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.86$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.096$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.575$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -20.2$	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.87$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{O}) = 0.876$ $\Delta\mu(\text{N}-\text{C}) = 0.510$ $E_a = 14.9$ $\Delta_r H = -19.9$	

= -26.1 ккал/моль). Максимальное значение энергии активации характерно для реакции распада бирадикала, в ходе которой образовалось нитрозосоединение *o*-C₈H₁₀NO₂ и равно 13.5 ккал/моль ($\Delta_r H = -13.38$ ккал/моль, где $\Delta_r H$ – энтальпия реакции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие алкенов с ароматическими нитросоединениями в триплетном состоянии протекает в три реакции.

В первой реакции происходит возбуждение НС до состояния S_1 , а затем ИКК его в состояние T_1 .

Во второй реакции происходит взаимодействие ароматических нитросоединений в триплетном (T_1) состоянии с этеном с образованием промежуточного продукта-бирадикала.

В третьей реакции – распад продукта второй реакции до нитрозосоединений и окиси этилена.

Определены энергии активации реакции взаимодействия этена с *o,m,p*-ClNO₂Ph; *o,m,p*-CCl₃NO₂Ph; *o,m,p*-CF₃NO₂Ph; *o,m,p*-CH₃NO₂Ph. Выявлено увеличение энергии активации, связанное со стерическим фактором в реакциях присоединения этена к RNO₂Ph, где R находится *орто*-положениях. Обнаружен факт уменьшения энергии активации в реакциях распада продукта первой

реакции — присоединения нитросоединений к олефинам — бирадикала, в котором R находится в орто-положении, связанный со стерическим фактором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buchi G., Ayer D. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. Iss. 3. P. 689.
2. *Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. Iss. 10. P. 2463.
3. *Gaussian R.A., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al.* // Gaussian. Inc., Wallingford CT. 2003.
4. *Mahadevan D., Periandy S., Ramalingam S.* // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 64. № 1. P. 86.
5. *Yi J. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 19364.
6. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.J.* // Comp. Chem. 1996. V. 17. Iss. 1. P. 49.
7. *Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Минасян Ю.В., Дегтяренко А.И.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 457.
8. *Arenas J.F., Otero J.C., Pelaez, J.D., Soto J.* // Chem. Phys. 2003. V. 119. Iss. 8. P. 7814.
9. *Денисов Е.Т.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 166.

УДК 541.124+145.15

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ РУТЕНИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

© 2022 г. В. Ю. Ильященко^{a, b}, З. М. Джабиева^b, Т. А. Савиных^b, Л. В. Авдеева^b, Т. С. Джабиев^{b, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН, просп. академика Семенова, 1 Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Изучена реакция фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $\text{Ru}_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитридного комплекса рутения $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Кинетическим и ESI–масс-спектрометрическим методами установлено, что катализатором процесса является тетрарутениевый комплекс $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ с молекулярной массой 512.28 а. е. м. Эффективность каталитической системы (число оборотов TON = 360, квантовый выход O_2 Φ = 0.51) выше, чем у его кислородного аналога $\text{Li}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (TON = 240 и Φ = 0.2).

Ключевые слова: искусственный фотосинтез, фотокатализ, окисление воды, квантовый выход O_2 , тетрарутениевый комплекс рутения

DOI: 10.31857/S0023119322010077

В связи с экологическими проблемами XXI век станет веком перехода от углеводородной энергетики к другим видам энергоносителей, поэтому весьма важным становится поиск новых альтернативных источников энергии. Такой альтернативой является солнечная энергия (СЭ). Один из многообещающих путей преобразования СЭ — биомиметическая утилизация ее, основанная на возможности фотоиндуцированного разложения воды на кислород и водород, т.е. на искусственном фотосинтезе (ИФС). Исследования в этой области во всем мире идут целенаправленно и широко. Наиболее трудной каталитической стадией искусственного фотосинтеза является формирование многоэлектронных продуктов окисления воды одноэлектронными окислителями. Одноэлектронные окислители (и восстановители) образуются в фотохимической стадии фотосинтеза после поглощения квантов света. В качестве таких окислителей в природном фотосинтезе выступают катион-радикалы P680^+ , а катализатором — марганцовый кофактор (Mn_4CaO_5), в координационной сфере которого образуется молекула O_2 по реакции: $4\text{P680}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{P680} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. В искусственном фотосинтезе для этой цели используют кластеры других переходных металлов, включая рутений.

Исследования последних лет показали, что полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе с целью создания в будущем фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива [1–5]. Однако эти катализаторы далеки от совершенства, поскольку не обладают достаточной активностью. К тому же имеется ряд проблем, связанных с использованием их в модельных системах. Большинство из них содержит органические лиганды, которые окисляются легче, чем вода, а также лабильные связи Ru–O–Ru, приводящие к дезактивации катализатора [6–10]. Установлено, что замена кислородного мостика между ядрами Ru в комплексе (Ru–O 1.86 Å) на азотный (Ru–N 1.72 Å), а также использование в синтезах неорганических лигандов и различных противокатионов (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), при замене которых стехиометрический состав комплекса может изменяться определенным образом влияет на стабильность и активность катализаторов окисления воды [11–15].

В данной работе приведены результаты исследования фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора $\text{Ru}_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и биядерного нитрид-

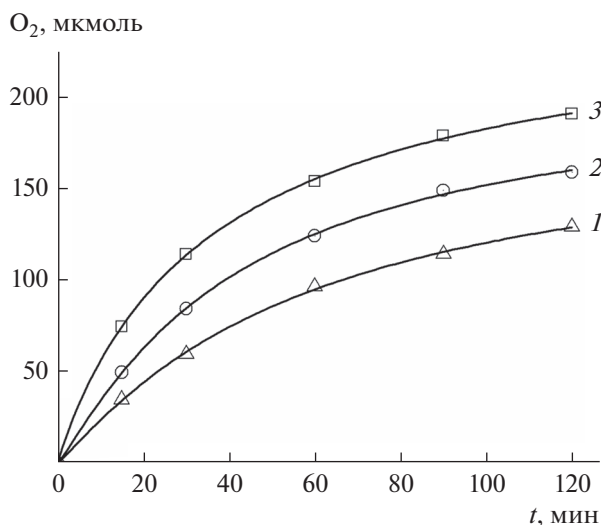


Рис. 1. Кинетика фотокаталитического образования O_2 при разных концентрациях $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$. Условия: лампа ДРШ-1000, интерференционный светофильтр $\lambda = 450$ нм, $d_{\text{реактора}} = 3.7$ см, $V = 25$ мл, 3 М HCl, $Br_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$ 1.0×10^{-3} моль/л, $K_2S_2O_8$ 5×10^{-2} моль/л, $Li_3[Ru_2NCl_8 \cdot 2H_2O]$ (10^{-5} моль/л): 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10.

ного комплекса рутения с литиевыми противокатионами $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ (**1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

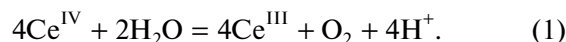
Все операции по синтезу комплекса $Li_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8 \cdot 2H_2O]$ проводили на воздухе. Реагенты, используемые в работе, – коммерческие (Fluka). Синтез комплекса и его ПСА описаны в работе [15]. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье – спектрометре Bruker INVENIO R (Германия) в диапазоне $6000\text{--}80$ cm^{-1} , образец для анализа готовили в виде таблетки с KBr. Для установления состава и строения образованного *in situ* тетраядерного катализатора фотоокисления воды использовали метод ESI-масс-спектрометрии. Масс-спектр получен на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCM-2020 (Shimadzu Corporation, Япония).

Кинетические кривые образования O_2 снимали на стеклянной вакуумной установке. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны использовали интерференционный фильтр с $\lambda = 450$ нм. Интенсивность света (I_0) определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов (I_0 (450 нм) = 1.9×10^{-7} Эйнштейн/с) [16]. Квантовый выход кислорода (Φ) определяли по формуле $\Phi = W_o/I_o$, где W_o – начальная скорость обра-

зования кислорода. Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы Br_3RuCl_2 , $K_2S_2O_8$ и комплекса **1**, быстро продували азотом особой чистоты, дегазировали в вакууме. После каждого облучения количество образовавшегося O_2 определяли с помощью калиброванного манометра. Газообразные продукты реакции собирали в масс-спектрометрическую ампулу и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В разбавленных водных растворах ионы Cl^- в комплексе **1** частично замещаются на H_2O и OH^- группы, однако фрагмент $Ru-N-Ru$ сохраняется, на что указывает частота его валентных колебаний $\nu^{as} = 1075$ cm^{-1} в ИК-спектре. В кислых растворах комплекс **1** устойчив. Каталитическое окисление воды церийаммонийнитратом $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в присутствии **1** осуществляется по четырехэлектронному механизму по реакции (I) [15]:



Изучена кинетика образования O_2 в зависимости от концентрации комплекса **1**, окислителя $K_2S_2O_8$ и фотосенсибилизатора $Br_3RuCl_2 \cdot 6H_2O$. На рис. 1 приведены кинетические кривые образования O_2 от концентрации комплекса **1**. Они имеют обычный вид с максимальной скоростью в начале, которая со временем уменьшается. Связано это, очевидно, с расходом “жертвенного” акцептора электронов $S_2O_8^{2-}$.

Зависимость начальной скорости процесса w_0 от концентрации комплекса **1** представляет собой S-образную кривую, которая при низких концентрациях (от 1.1×10^{-5} до 10^{-4} моль/л) хорошо описывается параболическим законом (рис. 2). Это указывает на то, что каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов **1** и представляет собой тетраядерный кластер рутения. Методом ESI масс-спектрометрии установлен состав тетраядерного комплекса рутения. В масс-спектре продуктов реакции фотокаталитического окисления воды, изображенном на рис. 3, в изотопном распределении присутствует максимальный пик $m/z = 512.28$, соответствующий тетрарутениеовому динитридному катиону $Ru_4N_2O_5^+$, который согласуется с рассчитанным ($m/z = 512.30$). Эффективность фотокаталитической системы в зависимости от концентрации комплекса **1** представлена на рис. 4, из которого видно, что максимальное число оборотов катализатора $TON = 360$ при $[1] = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/л (рис. 4а), квантовый выход O_2 $\Phi = 0.51$ при $[1] = 1.1 \times 10^{-4}$ моль/л (рис. 4б).

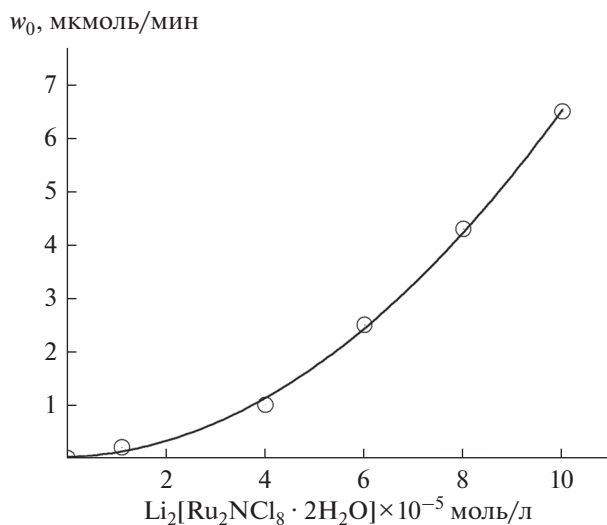


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования O₂ (w₀) от концентрации Li₃[Ru₂NCl₈·2H₂O].

Начальная скорость образования O₂ при увеличении концентрации “жертвенного” окислителя K₂S₂O₈ также имеет вид S-образной кривой, что также указывает на расходование в ходе реакции двух акцепторов. После перехода через точку перегиба кривой (5 × 10⁻² моль/л) скорость резко уменьшается и переходит к почти постоянной величине. В табл. 1 приведены выход кислорода (Q) за 2 ч реакции, число оборотов катализатора (TON) и квантовый выход O₂ (Φ) в зависимости от концентрации K₂S₂O₈. Зависимость начальной скорости фотоокисления H₂O от концентрации фотосенсибилизатора приведена на рис. 5. Она представляет собой экстремальную кривую с максимумом при [bpy₃RuCl₂·6H₂O] = 2 × 10⁻³ моль/л. В этом случае концентрационное самотушение фотосенсибилизатора объясняется переносом энергии возбуждения не к мономерной молекуле bpy₃RuCl₂²⁺, а к нефлюоресцирующему димеру (bpy₃RuCl₂²⁺)₂, который рассеивает энергию возбуждения в тепло [17].

Фотогенерацию одноэлектронных окислителей bpy₃RuCl₂³⁺ можно представить реакциями (2)–(4):

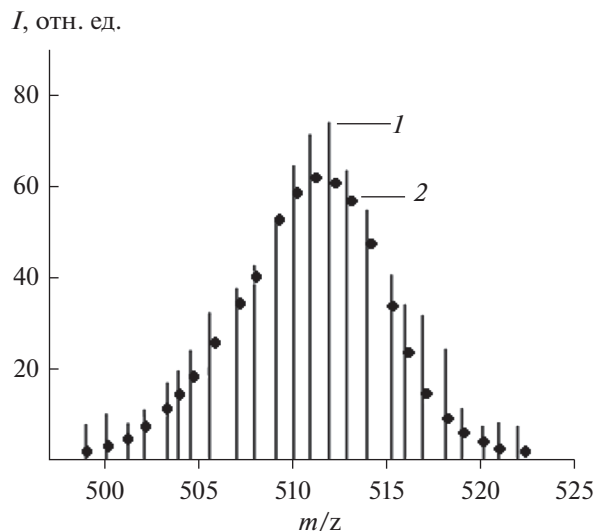
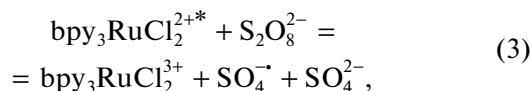
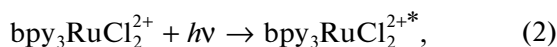
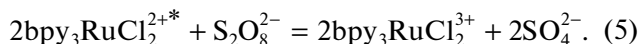


Рис. 3. ESI – масс-спектр катализатора реакции окисления воды в смеси: CH₃CN : H₂O : HCOOH = 29 : 70 : 1, (1 – эксперимент, 2 – расчет).

Таким образом, при поглощении кванта света две молекулы bpy₃RuCl₂²⁺ окисляются в две молекулы bpy₃RuCl₂³⁺, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона по реакции (5):



В табл. 2 приведена активность каталитической системы в зависимости от концентрации фотосенсибилизатора.

Таким образом, при фотокаталитическом окислении воды персульфатом калия катализатором является тетраядерный динитридный комплекс рутения Ru₄N₂O₅⁺, который образуется в результате димеризации двух исходных биядерных комплексов 1. Эффективность каталитической системы (TON = 360 и Φ = 0.51) выше, чем у его кислород-

Таблица 1. Зависимость выхода O₂ (Q_{O₂}), число оборотов катализатора (TON) за 2 ч и квантового выхода (Φ_{O₂}) от концентрации K₂S₂O₈

[K ₂ S ₂ O ₈] × 10 ⁻² моль/л	Q _{O₂}	TON	Φ _{O₂}
2.5	0.36	45	0.17
5.0	0.31	77	0.34
10.0	0.17	87	0.64

TON = выход O₂ за 2 ч / [1]; Q_{O₂} = выход O₂ за 2 ч / K₂S₂O₈/2; Φ_{O₂} = w₀/I₀.

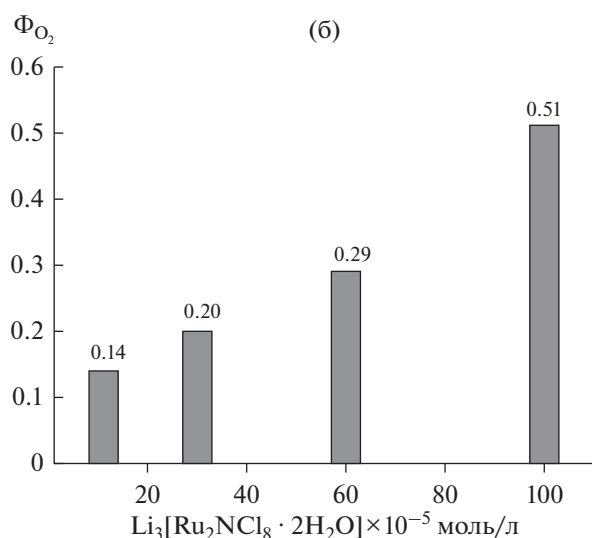
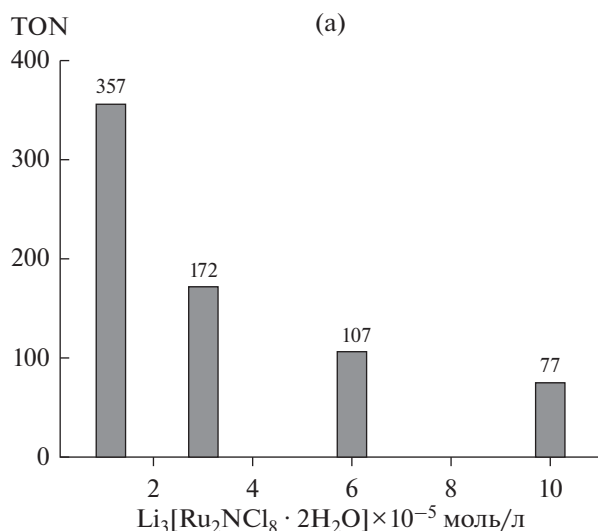


Рис. 4. Зависимость числа оборотов катализатора TON (а) и квантового выхода O_2 Φ (б) от концентрации $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Таблица 2. Зависимость выхода O_2 (Q_{O_2}), числа оборотов (TON) за 2 ч реакции и квантового выхода (Φ_{O_2}) от $[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2]$

$[\text{bpy}_3\text{RuCl}_2] \times 10^{-3}$ моль/л	Q_{O_2}	TON	Φ_{O_2}
0.5	0.125	32	0.13
1.0	0.31	78	0.27
2.0	0.36	91	0.77
4.0	0.34	87	0.47
10.0	0.26	65	0.36

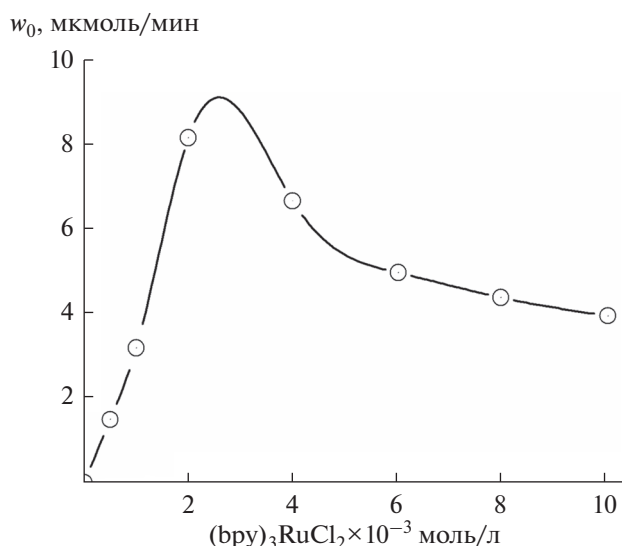


Рис. 5. Изменение начальной скорости процесса (w_0) от концентрации фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$. Условия: $\text{Li}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1×10^{-4} моль/л, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5×10^{-2} моль/л, $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$ (10^{-3} моль/л): 1 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4, 5 – 10.

ного аналога $\text{Li}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (TON = 250 и $\Phi = 0.2$).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ АААА-А19-119071190045-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джабиев Т.С., Шолов А.Е. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n>
2. Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>
3. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S., Scandola F. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2262.
4. Geletii Y.V., Huang Zh., Hou Yu. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
5. Umena Y., Kawakami K., Shen Y.R., Kamiya M. // Nature. 2011. V. 473. P. 55. <https://doi.org/10.1038/nature09913>
6. Hurst J.K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
7. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029. <https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
8. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>

9. *Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798.
<https://doi.org/10.1021/ja0486824>
10. *Suess-Fink G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888.
<https://doi.org/10.1002/anie.200801121>
11. *Sartorel A., Carraro M., Scorrano G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006.
<https://doi.org/10.1021/ja0778371>
12. *Geletii Y.V., Botar B., Koegerler P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3896.
<https://doi.org/10.1002/anie.200705652>
13. *Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ткаченко В.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 724.
<https://doi.org/10.1134/S003602361606005X>
14. *Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 230.
<https://doi.org/10.1134/S0018143917030043>
15. *Ткаченко В.Ю., Джабиева З.М., Шилов Г.В., Авдеева Л.В., Добрыгин В.В., Джабиев Т.С.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 350.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030181>
16. *Hatchard C.G., Parker C.A.* Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1956. V. 235. № 1203. P. 518.
17. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Изд-во “Наука”, 1967. С. 474.

УДК 537.591

ОЦЕНКА ПОГЛОЩАЕМОЙ ДОЗЫ В ЗАЩИТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОТОКОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. С. В. Цаплин^а, *, С. А. Большев^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе, д. 34, Самара, 443086 Россия

*E-mail: tsaplin@samsu.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 29.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Впервые в широком интервале энергий протонов (от 0.1 до 400 МэВ) и электронов (от 0.04 до 7 МэВ) с помощью базы данных и программного обеспечения Spenvis Европейского космического агентства рассчитывались потоки протонов и электронов в соответствии с условиями эксплуатации наноспутника SamSat–ION на ССО. В соответствии с спектральными энергетическими характеристиками этих потоков вычислялись ионизационные и радиационные потери для защитного стекла К-208 и SiO₂, также вычислялась годовая поглощаемая доза по эмпирическим формулам. Получены результаты расчёта интегральных потоков в защитном стекле К-208 и SiO₂ при воздействии протонов и электронов круговой ССО для различных толщин и показана доля прошедших частиц в приближении однослойной стопы.

Ключевые слова: ионизационные, радиационные потери, поглощаемая, эквивалентная доза, защитное стекло К-208

DOI: 10.31857/S0023119322010132

ВВЕДЕНИЕ

Малые космические аппараты (МКА) функционируют в условиях воздействия потоков электронов и ионов в широком диапазоне энергий (0.001–10⁵ МэВ) солнечной, космической радиации входящих в состав радиационных поясов Земли (РПЗ), солнечных космических лучей (СКЛ) и галактических космических лучей (ГКЛ), которые относят к основным составляющим ионизирующего излучения (ИИ) космического пространства (КП), или космической радиации, которая является одной из главных причин возникновения отказов в работе блоков радиоэлектронной аппаратуры (БРЭА) КА и уменьшения сроков активного существования аппаратов [1, 2].

Надежность БРЭА связана с обеспечением радиационной устойчивости электронно-компонентной базы (ЭКБ) при ограниченной потребляемой мощности и массогабаритных характеристиках. Известно [3, 4], что гарантийный срок пребывания КА на околоземной орбите или при межпланетном полете зависит от выбора условий эксплуатации, применения радиационно-стойких электронных компонент в составе БРЭА и методики испытания, прогнозирования. На материалы и элементы оборудования, находящиеся на поверхности МКА, значительное радиационное

воздействие оказывают также электроны и ионы горячей магнитосферной плазмы с энергиями ~1–100 кэВ. В зависимости от условий эксплуатации КА на орбите интенсивность космической радиации различна.

Известно [2, 5], что в околоземном пространстве МКА подвергается воздействию ионизирующего излучения, которое представляет собой поток первичных заряженных частиц (электроны, протоны и тяжелые заряженные частицы), и вторичных частиц – результата ядерных превращений, связанных с первичными частицами. В результате воздействия ИИ на БРЭА вследствие ионизационных и ядерных потерь энергии первичных и вторичных частиц в чувствительных элементах наблюдаются различные сбои и отказы [5, 6].

Наибольшее предпочтение для выбора условия эксплуатации МКА отдают низким околоземными круговым и эллиптическим солнечно-синхронным орбитам (ССО) [5, 7]. Целесообразность и привлекательность солнечно-синхронных орбит для движения МКА обусловлены линией светораздела, которая отделяет освещенную часть Земли от неосвещенной части – за счет постоянного движения МКА в дневной области, что приводит к эффективному использованию солнечных батарей. ССО,

имеющая постоянную ориентацию относительно Солнца, используется для съемок поверхности Земли.

В рамках данной работы специальное рассмотрение одиночных сбоев не проводится, однако используемые расчетные методы позволяют вычислять спектры линейными потерями энергии (ЛПЭ) и исследовать в дальнейшем эффекты воздействия одиночных частиц.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе будут исследованы воздействия потоков электронов и протонов [8] на защитное стекло К-208 состав которого: SiO_2 – 69.49%; B_2O_3 – 11.93%; Na_2O – 10.33%; K_2O – 6.25%; CeO_2 – 2.0% соответствует отраслевому стандарту ОСТ 3-3677-82 и стекло SiO_2 – 100% (толщиной 100 мкм) находящейся на внешней поверхности трехпереходной структуры солнечной батареи и на поверхности датчиков (толщиной 100–500 мкм) освещенности TCS3472 с ИК-фильтром, датчика угла ADPD2140 в видимой спектральной и инфракрасной области спектра, соответственно, наноспутника в соответствии с его условиями эксплуатации на круговой солнечно-синхронной орбите (ССО) с наклоном 97.447° , периодом обращения – 94.74 мин и апоцентром – 516.2 км. Выбор круговой ССО обусловлен тем, что наноспутник при движении по орбите в основном будет находиться под ЕРПЗ и хорошо защищен от СКЛ геомагнитным полем [9].

Известно, с одной стороны, что при облучении заряженными частицами диэлектриков с низкой проводимостью в них формируются области с высокой плотностью заряда [10], поле которого может привести к развитию электростатического разряда между областью локализации заряда и поверхностью диэлектрика. Рост разрядных каналов происходит в результате разрушения диэлектрика и образования проводящей фазы. Появление каналов представляет собой сложный стохастический процесс, который сопровождается ионизацией, газовой выделением, разогревом и т.д., приводящими к образованию в стекле проводящей фазы. Поэтому до настоящего времени не разработана количественная теория формирования проводящих каналов.

С другой стороны, воздействие потоков протонов, электронов ССО приводит к образованию радиационных дефектов, которые становятся источниками поглощения в видимой области электромагнитного солнечного спектра, что может привести к изменению пропускания светового излучения [10].

Выбор круговой ССО в качестве эксплуатационной позволяет обеспечить более безопасные условия эксплуатации с точки зрения воз-

действия космической радиации на бортовую аппаратуру наноспутника.

Для обеспечения выполнения задач ориентации наноспутника SamSat–ION на ССО проводятся исследования для обеспечения работоспособности датчика освещенности при воздействии потоков протонов и электронов на стекло К-208, которое планируется использовать в качестве защитного стекла от ионизирующего излучения. Характеристикой радиационной стойкости является оценка поглощаемой дозы в защитном стекле.

ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Удельные ионизационные потери энергии в веществе с многокомпонентным химическим составом можно вычислить по формуле [11]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{M} \sum_i N_i A_i \left(\frac{dE}{dx} \right)_i, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес соединения, N_i – количество атомов сорта i с атомным весом A_i в молекуле, $(dE/dx)_i$ – удельные ионизационные, радиационные потери для данного простого вещества, ($\text{МэВ/мг} \cdot \text{см}^2$) можно определить в соответствии с [11, 12].

Для однокомпонентного материала ионизационные потери запишем в виде:

$$\begin{aligned} - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}} &= \frac{2\pi r_e^2 m_e c^2}{\beta^2} N_A \frac{Z}{A} \times \\ &\times \left[\ln \left(\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} \frac{\epsilon}{2(I/m_e c^2)} \right) + f^m(\epsilon) - \delta \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где E – удельная энергия ионизационных потерь; x – путь пройденный заряженной частицей; r_e^2 – радиус электрона; m_e – масса электрона; c – скорость света; N_A – число Авогадро; Z – атомный номер атомов вещества; A – массовое число атомов вещества; $I = (13.5Z) \times 1.6 \times 10^{-12}$ – средний ионизационный потенциал атомов поглощающего вещества среды (эрг); δ , f^m – поправки, учитывающие эффект плотности и связанности К- L -электронов; $\beta = v/c$, $\epsilon = T/m_e c^2$.

В частности, для электронов поправка

$$f^-(\epsilon) = (1 - \beta^2) \left[1 + \frac{\epsilon^2}{8} - (2\epsilon + 1) \ln 2 \right],$$

а для позитронов

$$f^+(\epsilon) = 2 \ln 2 - \frac{\beta^2}{12} \times \left[23 + \frac{14}{\epsilon + 2} + \frac{10}{(\epsilon + 2)^2} + \frac{4}{(\epsilon + 2)^3} \right].$$

Расчеты эффекта плотности достаточно сложны, поэтому на практике для вычисления величины δ используют выражения Штернхеймера, ко-

торые справедливы как для электронов, так и для тяжелых частиц:

$$\delta = \begin{cases} 4.606X + C + a(X_1 - X)^3, & \text{если } X_0 < X < X_1; \\ 4.606X + C, & \text{если } X > X_1; \\ 0, & \text{если } X < X_0. \end{cases}$$

Здесь

$$X = \lg\left(\frac{p}{mc}\right), \quad C = -2 \ln\left(\frac{I}{22.8} \sqrt{\frac{A}{\rho Z}}\right) - 1, \\ a = \frac{|C| - 4.606X_0}{(X_1 - X_0)^3},$$

где p — импульс частицы, m — ее масса, ρ — плотность вещества (г/см^3).

Значения X_1 и X_0 для твердых веществ в соответствии с [11, 12] запишем

$$X_1 = \begin{cases} 2, & \text{если } I < 100 \text{ эВ;} \\ 3, & \text{если } I \geq 100 \text{ эВ;} \end{cases} \\ X_0 = \begin{cases} 0.2, & \text{если } I < 100 \text{ эВ, } |C| < 3.681; \\ 0.326 \cdot |C| - 1, & \text{если } I < 100 \text{ эВ, } |C| \geq 3.681; \\ 0.2, & \text{если } I \geq 100 \text{ эВ, } |C| < 5.215; \\ 0.326 \cdot |C| - 1.5, & \text{если } I \geq 100 \text{ эВ, } |C| \geq 5.215. \end{cases}$$

Формула Бете–Блоха для тяжелых частиц имеет вид [11, 12]

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}} = \frac{2\pi r_e^2 m_e c^2}{\beta^2} N_A z^2 \frac{Z}{A} \times \left[\ln\left(\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} \frac{2m_e c^2}{I^2} Q_{\max}\right) - 2\beta^2 - U - \delta \right], \quad (3)$$

где z — величина заряда частицы, Q_{\max} — максимальная энергия, передаваемая атомным электронам от налетающей частицы с массой M и Лоренц-фактором γ .

$$Q_{\max} = \frac{2m_e c^2 (\gamma - 1)}{1 + 2\gamma(m_e/M) + (m_e/M)^2}.$$

Поправки δ на эффект плотности среды рассчитываются также, как и для электронов. Поправка U — учитывает эффект связанности электронов на K- и L-оболочках, для ее вычисления используются эмпирические формулы [11]:

$$U = \frac{2C_e(I, \eta)}{Z},$$

где $\eta = \beta(T + mc^2)/mc$,

$$C_e(I, \eta) = \begin{cases} (0.42237\eta^{-2} + 0.0304\eta^{-4} - 3.8 \times 10^{-4}\eta^{-6}) \times 10^{-6} I^2 + \\ + (3.858\eta^{-2} - 0.1668\eta^{-4} + 1.5 \times 10^{-3}\eta^{-6}) \times 10^{-9} I^3, & \eta > 0.13; \\ C_e(I, \eta = 0.13) \cdot [\ln(T/2)] / \ln(7.9/2), & \eta \leq 0.13. \end{cases}$$

Радиационные потери для электронов определим следующим образом [11]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}}^{(e)} = \frac{Z^2 K \alpha \varepsilon}{A 4 \pi m} G(E_k),$$

$$G(E_k) = \left[\frac{12\varepsilon^2 + 4m_e^2 c^4}{3\varepsilon p c} \ln\left(\frac{\varepsilon + pc}{m_e c^2}\right) - \frac{(8\varepsilon + 6pc)m^2 c^4}{3\varepsilon (pc)^2} \left(\ln\left(\frac{\varepsilon + pc}{m_e c^2}\right)\right)^2 - \frac{4}{3} + \frac{2m^2 c^4}{\varepsilon p} F\left(\frac{2p(\varepsilon + pc)}{m^2 c^4}\right) \right], \quad (4)$$

где $F(x) = \int_0^x \ln(1+y) \frac{1}{y} dy$, $\varepsilon = E_k + m_e c^2$, – полная энергия электрона, p – импульс электрона; $K = 4\pi r_e^2 m_e c^2 N_A = 0.307 \text{ МэВ/г см}^2$.

При определении потерь для веществ сложного состава, к которым относится большинство материалов, применяемых в космической технике, используется композиционный закон Брэгга. Если вещество состоит из двух типов атомов – 1 и 2, тогда потери частиц в сложном веществе определяются по формуле [13]:

$$-\frac{dE}{dx} = f_1 \left(\frac{dE}{dx}\right)_1 + f_2 \left(\frac{dE}{dx}\right)_2, \quad (5)$$

где $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{1,2}$ – потери в чистом веществе, состоящим из атомов типа 1 или 2,

$$f_1 = \frac{Z_1 n_1}{Z_w n_w}, \quad f_2 = \frac{Z_2 n_2}{Z_w n_w}.$$

Здесь Z_1, Z_2, Z_w – зарядовые числа в атоме 1, атоме 2, сложном веществе, n_1, n_2, n_w – число атомов типа 1, типа 2, сложного вещества в единице объема.

Пробег заряженной частицы с начальной кинетической энергией E_0 движущейся в некоторой среде, определяется как длина пути, который она проходит до полной остановки и рассчитывается по формуле [11]

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \left(-\frac{dE}{dx}\right)_i^{-1} dT, \quad (6)$$

где $\left(\frac{dE}{dx}\right)_i = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}}$ – суммарные потери энергии.

ПОГЛОЩАЕМАЯ ДОЗА В ЗАЩИТНОМ СТЕКЛЕ

Определим годовую поглощенную дозу для защитного стекла К-208 и SiO₂ толщиной 100–

500 мкм при воздействии потока электронов, протонов в соответствии с условиями эксплуатации наноспутника на ССО в соответствии с [14] по формуле:

$$D(E_i, \delta) = B \int_{E_{\text{min}}}^{E_i} \frac{dN}{dE} \frac{dE'}{dx} dE', \text{ Гр}, \quad (7)$$

где δ – толщина материала; D – величина поглощенной дозы, Гр; dN/dE_p и dN/dE_e – дифференциальные энергетические спектры, протонов и электронов соответственно; dE'/dx – ионизационные потери протонов в веществе защиты, МэВ · г⁻¹ · см²; B – коэффициент перехода от поглощенной энергии к дозе, равный $B = 1.6 \times 10^{-10} \text{ Гр МэВ}^{-1}$ г; E' – энергия протонов на глубине материала δ , связанная с энергией протонов, падающих на поверхность материала с энергией E , соотношением “пробег-энергия”

$$R(E') = R(E) + \delta,$$

где $R(E')$ и $R(E)$ – пробеги протонов с энергиями E' и E , соответственно, в веществе защиты.

Поглощенная доза от спектра электронов, распределенных по закону dN/dE_e , рассчитывается по формуле

$$D(E_i, \delta) = D_n(\delta) \int_{E_{\text{min}}}^{E_i} \frac{dN}{dE_e} dE_e, \text{ Гр},$$

где $D_n(\delta)$ – среднее значение поглощенной дозы, рассчитывается методом, основанном на рассмотрении многократного рассеяния в веществе с учетом ионизационных потерь [14].

Результаты ионизационных и радиационных потери, длина пробега протонов, электронов для стекла К-208 и SiO₂ рассчитаны по формулам (2)–(4), (6) приведены на рис. 1, а результаты поглощенной дозы приведены на рис. 2 соответственно.

Определим интегральные потоки протонов и электронов, прошедших в стекле К-208 в приближении однослойной стопы по формуле

$$\Phi_{K208}(z, E_i) = \Phi_0(z, E_i) \exp\left[-\frac{z}{R_{K208}(E_i)}\right], \quad (8)$$

$$z \in (0, h_{K208}) \text{ для } \forall E_i,$$

где E_i – энергия, $\Phi_0(0, E_i)$ – поток протонов и электронов на ССО соответственно, $R_{K208}(E_i)$ – длина пробега протонов и электронов; h_{K208} – толщина защитного стекла.

Результаты расчета представлены на рис. 3, 4 и в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что потери энергии (рис. 1а, 1б), длины пробега (рис. 1в, 1г) электронов, протонов в защитном

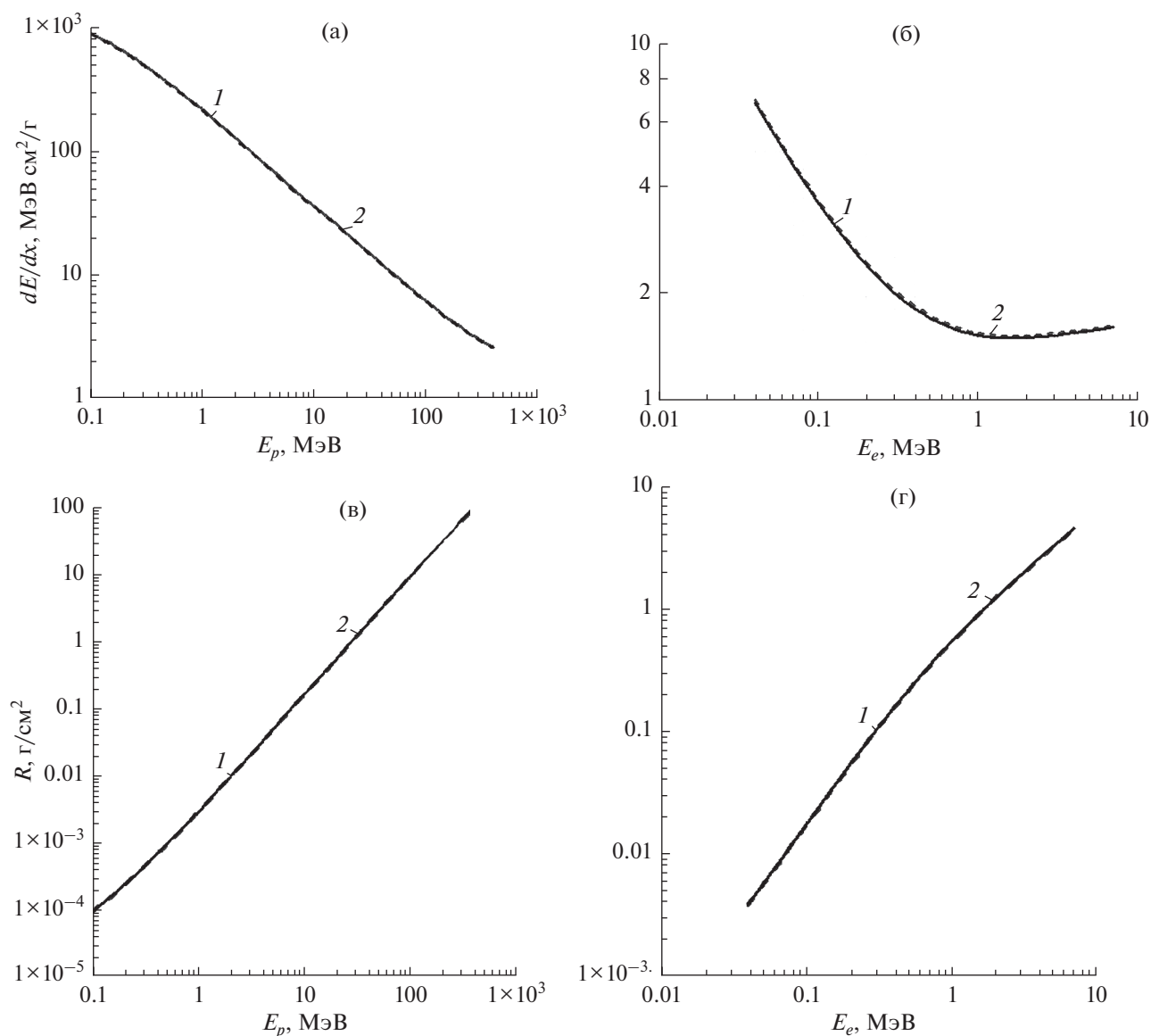


Рис. 1. Свойства защитного стекла К-208: (а) потери протонов, (б) потери электронов, (в) пробег протонов, (г) пробег электронов; 1 – стекло К-208, 2 – SiO₂.

стекле К-208 и SiO₂ сравнимы (различие менее 1%). Это совпадение обусловлено высокой радиационной стойкостью стекла SiO₂. Характер изменения зависимостей длины пробегов определяется потерями энергий электронов и протонов. Эти частицы в области больших энергий будут проникать на глубину (толщину) стекла с малыми потерями.

Проведем анализ числовых значений поглощенной годовой дозы в стекле К-208 и SiO₂ приведенных на рис. 2а–2в. Из рис. 2а, 2б следует, что годовая поглощаемая доза для стекла К-208 толщиной 100–500 мкм изменяется от 325.2 до 154.4 рад при воздействии потока протонов с энергиями от 0.1 до 400 МэВ, а при воздействии

потока электронов от 1.4×10^5 рад до 1.7×10^4 рад в диапазоне энергий 0.04–7 МэВ. Эти изменения в зависимости от толщины стекла наблюдаются на рис. 2в.

Из графических зависимостей следует, что в узком интервале энергий протоны (~10 МэВ) и электроны (~0.1 МэВ) поглощаются в тонком поглощающемся слое стекла из-за малой длины пробега, которая связана с изменениями ионизационных и радиационных потерь при взаимодействии протонов и электронов со стеклом, причем их характер различный. В дальнейшем характер зависимости поглощаемой дозы от энергии протонов и электронов переходит в состояние насыщения несмотря на изменение по-

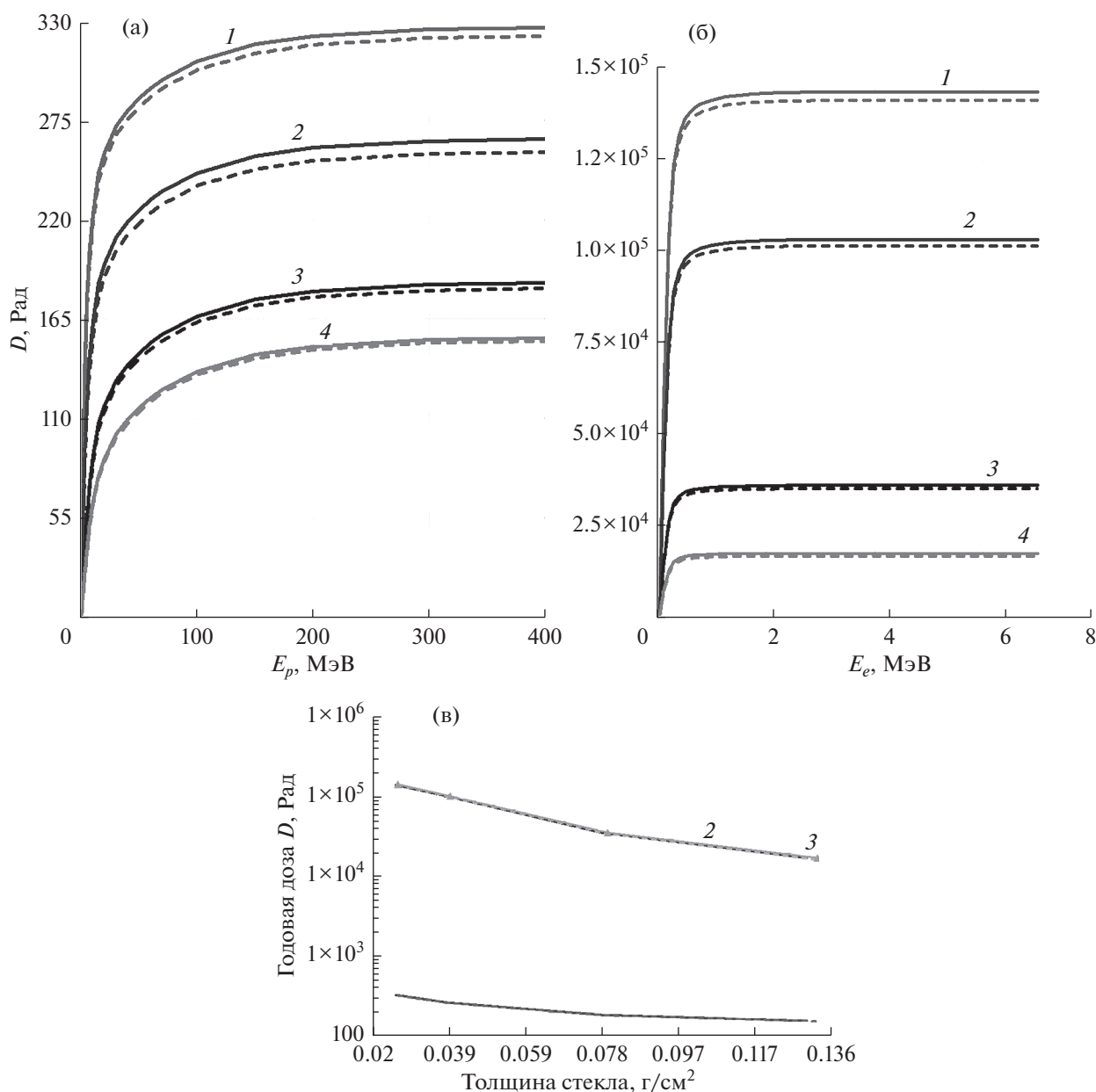


Рис. 2. Годовая поглощенная доза в защитном стекле К-208 при воздействии потока: (а) протонов и (б) электронов на ССО: для толщины К-208 1 – 100 мкм; 2 – 150 мкм, 3 – 300 мкм, 4 – 500 мкм; (в) суммарная поглощенная доза; сплошная линия К-208, пунктирная линия SiO_2 .

тока частиц, участвующих в прохождении внутри стекла. Поглощаемая доза создается малым количеством частиц с большой энергией протонов и электронов. Эти процессы можно объяснить различием механизмами взаимодействия электронов и протонов, участвующих в передачи энергии атомам стекла. Эффективность передачи энергии электронов атомам стекла значительно выше, чем у протонов. Вклад в поглощаемую дозу электронов значительно превосходит в численном значении по сравнению с протонами участвующих во

взаимодействии. Радиационная стойкость защитного стекла К-208 в соответствии многочисленными публикациями [15, 16] обусловлена наличием CeO_2 – 2.0%. В [15] показано, что введение в боросиликатное стекло ионов церия (Ce) и присутствие в матрице двух его зарядовых состояний (Ce^{3+} , Ce^{4+}) в определенном соотношении обеспечивают не только радиационно-оптическую устойчивость, но и отсекают вредное ультрафиолетовое излучение. Однако сравнительные расчетные результаты, приведенные на

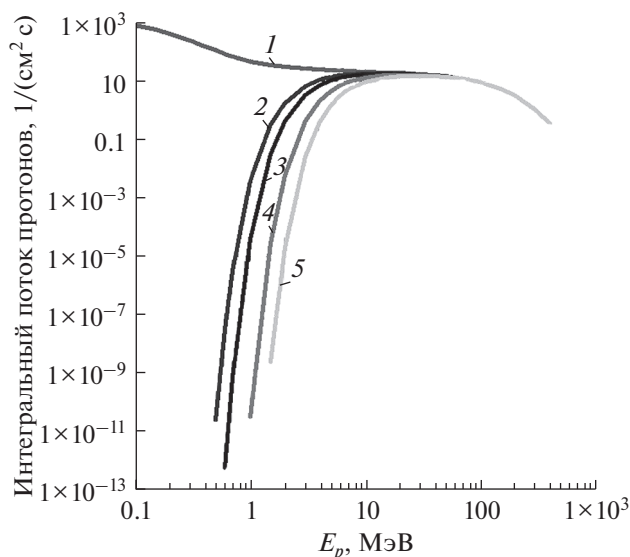


Рис. 3. Интегральный поток протонов ССО на передней поверхности – 1 и на противоположной поверхности защитного стекла К-208 для толщины: 2 – 100 мкм; 3 – 150 мкм, 4 – 300 мкм, 5 – 500 мкм.

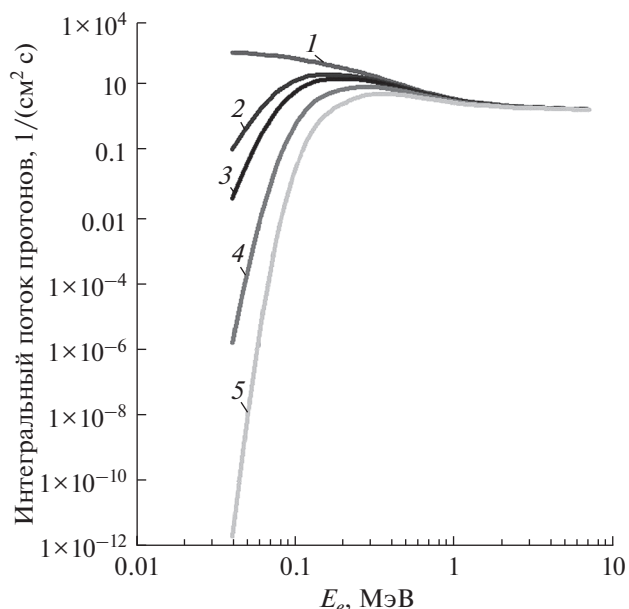


Рис. 4. Интегральный поток электронов ССО на передней поверхности – 1 и на противоположной поверхности защитного стекла К-208 для толщины: 2 – 100 мкм; 3 – 150 мкм, 4 – 300 мкм, 5 – 500 мкм.

рис. 1а–2в величины годовой поглощаемой дозы для защитного стекла К-208 (с CeO_2) и SiO_2 практически не отличаются, это различие составляет менее 1.0%. Следовательно, радиационная стойкость защитного стекла К-208 в основном определяется наличием в нем SiO_2 , как основной компоненты.

Результаты расчета представлены на рис. 3, 4 и в табл. 1 показывает, что протоны проходят в стекле толщиной: 100, 150, 300, 500 мкм с энергией более 2, 3, 4 и 5 МэВ; а электроны проходят в стекле толщиной: 100, 150, 300, 500 мкм с энергией более 0.04, 0.054, 0.082 и 0.11 МэВ соответственно.

Поглощенная доза создается протонами и электронами малых энергий ССО. Число протонов, электронов больших энергий невелико, но их воздействие на фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), датчики освещенности, угла, БРЭА в процессе эксплуатации может привести к появлению в запрещенной зоне полупроводника локальных уровней, дефектов, что приводит к снижению значений таких физических параметров, как проводимость, время жизни носителей и др. Самым чувствительным к воздействию радиации параметром ФЭП является время жизни неосновных носителей заряда.

Таблица 1. Интегральный поток и поглощенная доза в защитном стекле К-208

толщина, мкм	Интегральный поток, $1/\text{см}^2\cdot\text{с}$; в диапазоне энергий от min до max, МэВ		Годовая поглощенная доза, рад; в диапазоне энергий от min до max, МэВ	
	протоны (рис. 3)	электроны (рис. 4)	протоны для max (рис. 3) и 400 МэВ	электроны для max (рис. 4) и 7 МэВ
100	1.70–17.4 (2–15)	1.28–252.4 (0.04–0.158)	245.7–326.3 (15–400)	$(1.03–1.43) \times 10^5$ (0.158–7)
150	3.21–16.7 (3–15)	1.23–185.7 (0.054–0.186)	184.3–264.3 (15–400)	$(7.4–1.03) \times 10^4$ (0.186–7)
300	1.97–15.4 (4–20)	1.0–107.3 (0.082–0.284)	117.3–184.98 (20–400)	$(3.07–3.56) \times 10^4$ (0.284–7)
500	1.4–14.5 (5–30)	1.14–65.3 (0.11–0.339)	101.06–154.4 (30–400)	$(1.58–1.7) \times 10^4$ (0.339–7)

Под действием облучения существенно изменяется режим работы ФЭП и его выходные характеристики. Это обусловлено влиянием радиации на основные физические параметры, от которых зависит эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований влияния ионизирующего, радиационного, тормозного излучений на функционирование наноспутника было установлено:

Изменение интегрального потока протонов, электронов от их энергии в защитном стекле свидетельствуют не только об участии и вкладе в величину поглощаемой энергии, но и о потоке высокоэнергетических прошедших частиц в стекле. Получены результаты расчета интегральных потоков в защитном стекле К-208 и SiO₂ при воздействии протонов и электронов круговой ССО для различных толщин и показана доля прошедших частиц (в приближении однослойной стопы), которые воздействуют на фотоэлектрические преобразователи, радиоэлектронные элементы бортовой радиоэлектронной аппаратуры, датчик освещенности, датчика угла.

Длина пробега, поглощаемая доза протонов, электронов в стекле К-208 при наличии химического состава в соответствии с ОСТ 3-3677-82 и SiO₂ совпадают, различие менее 1%.

Защитные стекла К-208 и SiO₂ толщиной 150 мкм могут быть использованы для обеспечения защиты датчиков освещенности и датчика угла от воздействия орбитальных потоков протонов и электронов в области малых энергий с учетом коэффициента пропускания в оптическом диапазоне. Годовая поглощаемая доза для стекла К-208 и SiO₂ изменяется в допустимых пределах при воздействии потока протонов и электронов, что приемлемо для функционирования радиоэлектронных элементов выполненных на основе кремния для ограниченного времени эксплуатации наноспутника SamSat-ION.

Для защиты радиоэлектронных элементов БРЭА от высокоэнергетического ионизирующего излучения необходимо использовать стандартные методы, основанные на локальном способе защиты для обеспечения гарантированных режимов эксплуатации наноспутника на круговой ССО в течение года.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках проекта 0777-2020-0018, финансируемого из средств государственного задания победителям конкурса научных лабораторий образовательных организаций высшего

образования, подведомственных Министерству науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.В., Панасюк М.И. Космическая радиация и прогнозирование сбое- и отказоустойчивости интегральных микросхем в бортовой аппаратуре космических аппаратов // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). 2001. Вып. 1–2. С. 3.
2. Гулько О.Е. Механизмы отказов КМОП ИС при воздействии ионизирующих частиц космического излучения // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 2005. В. 1–2. С. 80.
3. Зебрев Г.И. Моделирование дозовых и одиночных радиационных эффектов в кремниевых микро- и нанoeлектронных структурах для цепей проектирования и прогнозирования. Дис. док. техн. наук. М.: МИФИ, 155 с.
4. Методы испытаний и оценки стойкости бортовой радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов с длительными сроками активного существования к воздействию ионизирующих излучений космического пространства / В.И. Лукьяшенко и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 2001. В. 3–4. С. 81.
5. Цаплин С.В., Тюлевин С.В., Пиганов М.Н., Болычев С.А. Исследование свойств радиоэлектронных элементов при воздействии ионизационного потока: учеб. Пособие. Изд-во Самарского университета, 2018. 180 с.
6. Анашин В.С. и др. Ионизирующее излучение космического пространства и их воздействие на бортовую аппаратуру космических аппаратов. Физматлит, 2013. 358 с.
7. Акимов А.А., Гриценко А.А., Юрьев Р.Н. Солнечно-синхронные орбиты – основные возможности и перспективы // Ионосфера. 2015. № 68. С. 29.
8. Цаплин С.В., Болычев С.А. Исследование влияния ионизирующего, тормозного излучений на функционирование бортовой радиоэлектронной аппаратуры наноспутника SamSat-ION при его эксплуатации на круговой солнечно-синхронной орбите. Работа принята в печать для издания в Вестнике Самарского университета.
9. Безродных Е.И., Казанцев С.Г., Семенов В.Т. Радиационные условия на солнечно-синхронных орбитах в период максимума солнечной активности // Вопросы электромеханики. Труды НПП ВНИИЭМ. М.: ФГУП “НПП ВНИИЭМ”, 2010. Т. 116. С. 23.
10. Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С. Изменение спектра пропускания стекла марки К-208 под действием ионизирующих излучений и молекулярных потоков. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 83.
11. Беспалов В.И. Лекции по радиационной защите: учебное пособие. Изд-во Томского политехнического университета, 2017, 695 с.
12. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Черкашина Н.И., Носков А.В. Суммарные потери энергии реляти-

- вистского электрона при прохождении через полимерный композиционный материал // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С. 101.
13. *Бяков В.М., Степанов С.В., Магомедбеков Э.П.* Начала радиационной химии: учебное пособие. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 192 с.
 14. РД 50-25645.216-90. Методические указания. Безопасность радиационная экипажа космического аппарата в космическом полете. Метод расчета распределения поглощенной и эквивалентной доз космических излучений по толщине материалов на внешней поверхности космического аппарата на орбитах, проходящих через ЕРПЗ. М.: Изд-во Стандартов, 1990. 10 с.
 15. *Мальчукова Е.В., Абрамов А.С., Непомнящих А.И., Теруков Е.И.* Алюмоборосиликатные стекла, содопированные редкоземельными элементами, как радиационно-защитные покрытия солнечных батарей // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 6. С. 753.
 16. *Арбузов В.И.* Основы радиационного оптического материаловедения: учебное пособие. Изд-во: СПб ГУ ИТМО. 2008. 284 с.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD-СИНТЕЗА

© 2022 г. А. Г. Рябенко^{а, *}, Д. П. Кирюхин^а, Г. А. Кичигина^{а, **}, В. Г. Басу^б,
О. М. Жигалина^{б, с}, Н. Н. Дремова^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова,
1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский проспект, д. 59, Москва, 119333 Россия

^сМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*E-mail: aryabenk@icp.ac.ru

**E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Методом модифицированного CVD-синтеза получены прозрачные пленки из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), на атомарном уровне исследована их структура. Хроматомасс спектрально уточнен состав органических примесей, образующих мохообразное покрытие вокруг нанотрубок. Установлено, что пленки имеют отчетливо выраженные особенности Ван-Хова, свидетельствующие о большом содержании в них одностенных нанотрубок. Под действием гамма-облучения стенки нанотрубок ковалентно модифицируются примесями, образующими вокруг них мохообразное покрытие.

Ключевые слова: CVD синтез, углеродные нанотрубки, особенности Ван-Хова, гамма-облучение, ковалентная модификация, TEM

DOI: 10.31857/S0023119322010119

Особый интерес к одностенным углеродным нанотрубкам (ОУНТ) обусловлен их уникальными свойствами (прочность, проводимость, вес и др.) [1]. ОУНТ считаются одними из самых перспективных армирующих материалов для следующего поколения многофункциональных композитов [2–6]. Однако для эффективного использования исключительных механических свойств ОУНТ в композите необходимо обеспечить максимальную передачу нагрузки на нанотрубки [7, 8], добиться равномерного распределения ОУНТ в матрице и минимизировать механизм “меч и ножны”, который серьезно ограничивает прочность на разрыв связок нанотрубок, неизбежно образующихся в синтезе. Для решения этой проблемы применялся ряд подходов. Было показано, что с помощью электронного [9] или ультрафиолетового [10] облучения можно образовать шивки между нанотрубками в связках. Неоднократно предпринимались попытки скручивать связки, естественно, в случаях достаточно длинных трубок. Довольно перспективный способ для скру-

чивания, на наш взгляд, был предложен в [11] на основе CVD-синтеза с плавающим катализатором, в котором прямо из реактора вытягивалась и скручивалась непрерывная нить (“веревка”) из нанотрубок. В работе [12] был предложен способ повышения механических и электрических свойств этих “веревочек” более чем на порядок за счет их прокатки под давлением. Уплотнение ацетоном тоже заметным образом увеличивает прочность этой нити [13]. Введение таких нитей в эпоксидную смолу, даже без скручивания, позволило увеличить ее прочность на разрыв в 9 раз [14]. Этот выдающийся результат достигнут за счет введения нанотрубок в композит в виде агломератов — нитей при их ориентации в одном направлении.

В работе [15] было показано, что в синтезе [11] одновременно с нанотрубками образуется заметное количество дополнительных органических молекул, в частности, авторы обнаружили в продукте 7–9% диоктилфталата. Удаление этого пластификатора и усиление связи между нанотруб-

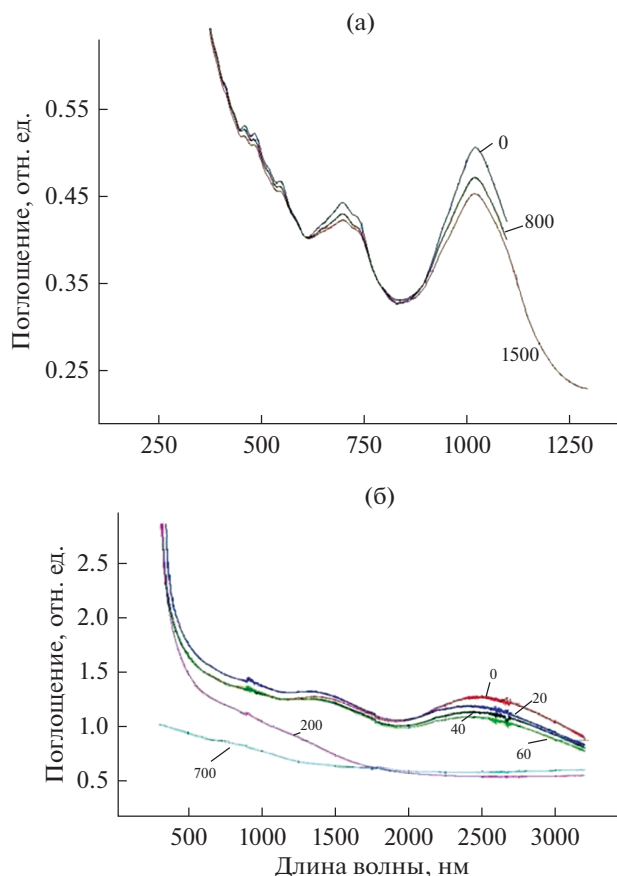


Рис. 1. Спектры поглощения γ -облученных на воздухе чистых электродуговых ОУНТ (а) и CVD нанотрубок (б). Цифрами указаны дозы γ -облучения в кГр.

ками добавкой поливинилиденфторида привело к упрочнению и ужесточению получаемых композитов.

В данной работе методом CVD-синтеза [11] получены прозрачные пленки из ОУНТ, исследована их структура, проведен масс-спектральный анализ дополнительных продуктов, образующихся в процессе синтеза. Изучено влияние гамма-облучения на спектральные характеристики и свойства полученных пленок. Предполагается, что введение этих пленок в полимеры приведет к существенному повышению прочности композитов в широком диапазоне содержания нанотрубок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Прозрачные пленки из ОУНТ получены методом CVD-синтеза, модифицированным, по сравнению с [11]. Отличительной особенностью нашего вертикального реактора был специально разработанный медный ввод, через центральный канал которого сверху вводился 2% раствор ферроцена в этиловом спирте с меньшей, по сравнению с [11], добавкой тиофена (0.3–0.7%). Газом-

носителем был H_2 , корпус реактора – вертикальная кварцевая трубка, температура синтеза $1050^\circ C$. Верхняя, наружная часть медного ввода охлаждалась водой, а основная часть ввода находилась в горячей зоне реактора, за счет чего в центральном канале ввода происходил рост температуры от $100^\circ C$ до $\sim 400^\circ C$ на выходном торце (температура разложения ферроцена $\sim 470^\circ C$). Продукт в виде прозрачной тонкой пленки собирался со стальной фольги, прижатой изнутри к стенкам кварцевой трубки в нижней ее части. Полученные ОУНТ использовались без очистки.

Все образцы облучали γ -лучами ^{60}Co на радиационной установке УНУ “Гамматок-100” (мощность дозы ~ 3 Гр/с).

Электронная микроскопия выполнена на приборе “FEITecnaiOsiris” работающем при 200 кВ. Снимки этих трубок с атомарным разрешением (ВРЭМ-изображения) были получены на микроскопе FEITitan 60–300 при 80 кВ с корректором aberrаций. Микрофотографии именно этих ОУНТ приведены в [16].

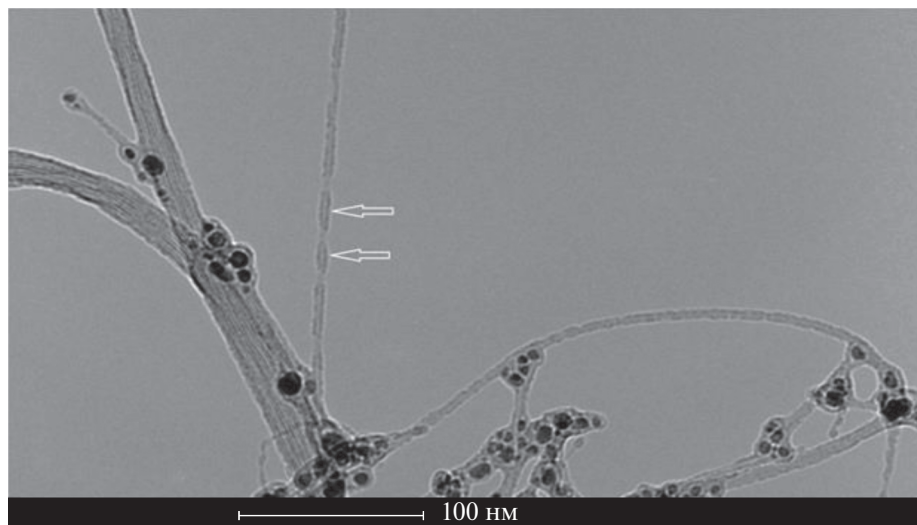


Рис. 2. Микрофотография CVD нанотрубок. Стрелками показано покрытие на одностенной нанотрубке.

Спектры пропускания в УФ, видимой и ближней ИК области регистрировали на двухлучевом спектрофотометре “Shimatzu 3101-PC”. Анализ ацетоновой вытяжки продукта проводили на хромато-масс спектрометре TSQ 8000 фирмы Thermo. Энергия ионизации – 70 эВ, капиллярная силиконовая колонка DB-5 (15 м), сканируемые массы 29–450 Дальтон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние гамма-излучения на свойства одностенных нанотрубок было изучено в работе [17]. Обнаружено, что облучение чистых углеродных нанотрубок (электродуговой синтез, чистота >95%) в воде до дозы 7000 кГр не изменяет характерных особенностей Ван-Хова в электронном спектре ОУНТ. В спектре комбинационного рассеяния также не наблюдается изменений по сравнению с исходным образцом. Следовательно, в воде чистые ОУНТ демонстрируют высокую радиационную стойкость. В то же время облучение на воздухе нанобумаги из этих чистых трубок приводит к ухудшению ее UV-vis-NIR спектров (рис. 1а). Это связано, по-видимому, с озонном, образующимся в воздухе при облучении [17].

Как отмечено выше, в процессе CVD-синтеза образуется заметное количество дополнительных органических молекул. В связи с этим интересен вопрос о влиянии гамма-излучения на свойства пленок из CVD ОУНТ [11], полученных данным методом.

На рис. 1б приведены электронные спектры поглощения пленок из CVD нанотрубок. Полосы поглощения CVD трубок сдвинуты в длинноволновую область, относительно дуговых, поскольку

их диаметр больше диаметра дуговых. Особенности Ван-Хова менее выражены, поскольку нанотрубки распределены по большому диапазону диаметров и, соответственно, длин волн. Сравнение рис. 1а и 1б показывает, что пленка из нанотрубок, покрытых примесями, подвержена существенно более сильному влиянию γ -излучения на воздухе, по сравнению с нанобумагой из чистых ОУНТ. Облучение чистых электродуговых ОУНТ дозой 1500 кГр на воздухе ослабляет спектр Ван-Хова на ~20% (рис. 1а), а облучение CVD-трубок дозой в 200 кГр приводит к полному исчезновению этого спектра (рис. 1б). Известно, что ослабление особенностей Ван-Хова происходит при ковалентной модификации нанотрубок [18–25]. Единственной причиной этой ковалентной модификации под действием гамма-излучения может быть только взаимодействие с примесями, которые образуются в ходе синтеза и покрывают CVD-нанотрубки в контакте с ними.

На рис. 2 представлена микрофотография CVD-нанотрубок. Стрелками обозначено покрытие на индивидуальной трубке, видно, что оно периодически прерывается, обнажая ОУНТ. Диаметр трубки с покрытием примерно втрое больше диаметра чистой трубки.

Более детальное изображение “мохообразного” покрытия с атомарным разрешением именно этих CVD-трубок приведено в работе [16], где отчетливо видны цепочки органических молекул, покрывающих нанотрубки снаружи.

Для проведения масс-спектрального анализа легких фракций примесей в CVD синтезе пленки заливали ацетоном и выдерживали ~24 ч. В результате анализа полученного раствора были обнаружены следующие компоненты: толуол – 100 о. е., бу-

тилацетат – 10 о. е., 4-гидрокси-4-метилпента-нон-2 – 21 о. е., диметилбензол – 11 о. е. (изомер), диметилбензол (изомер) – 9 о. е. Обнаружены также алкилбутилфталат и дибутилфталат в малых количествах. В отличие от [15], диоктилфталат масс-спектрально не был обнаружен.

Для обнаружения более тяжелых фракций был проведен масс-спектральный анализ с лазерной десорбцией, и было обнаружено 5 не отождествленных пиков. Самый большой из них с массой 284.146 предположительно может быть $C_{19}H_{24}O_2$.

Суммируя сказанное выше, можно сделать следующие заключения. Масс-спектральный анализ подтверждает, что в CVD-синтезе, помимо нанотрубок, образуется большой набор дополнительных веществ. Все эти вещества на микрофотографиях, полученных с использованием микроскопа типа “Титан”, выглядят как линейные органические молекулы [16]. Видно, что молекулы сопутствующих продуктов создают “шубу” вокруг нанотрубок, которая раздвигает их в пучке, что может облегчить проникновение молекул будущей матрицы между трубками в связке. В работе [14] большое содержание нанотрубок в композите и, соответственно, 9-ти кратное его упрочнение было получено из-за введения нанотрубок в виде агломератов, веревок-связок нанотрубок диаметром 7–10 мкм. Известно, что распределение нагрузки по нанотрубкам в веревке не равномерно, только внешний слой нанотрубок в веревке максимальным образом взаимодействует с матрицей, а внутренние слои из-за механизма “меч и ножны” воспринимают нагрузку вдвое слабее [26]. Логично предположить, что замена “веревок” пленками, полученными в работе методом модифицированного CVD синтеза, должна приводить к существенному улучшению взаимодействия матрицы с нанотрубками. Прежде всего, это может происходить за счет более свободного проникновения полимера внутрь связки нанотрубок и из-за дополнительного взаимодействия с полимерной матрицей органических молекул, ковалентно присоединенных к стенкам нанотрубок. Следует также подчеркнуть, что пленки, в отличие от нитей, являются двумерными агломератами, что имеет существенное преимущество.

Эти предположения требуют дальнейшего подробного исследования, а именно, как зависит прочность нанотрубки и прочность связи молекул покрытия с нанотрубками в зависимости от плотности молекулярных цепочек на нанотрубке, какова химическая структура молекул покрытия, насколько хорошо можно совместить их с матрицей.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Гамма-100”, оборудования Центра компетенции по технологиям новых и мобильных источников энергии ИПХФ РАН и АЦКП ИПХФ РАН, при финансовой поддержке Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9. Электронно-микроскопические исследования были проведены с использованием оборудования ЦКП в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. х. н. А.Т. Лебедеву за проведение хроматомасс-спектрального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 5. P. 194.
2. *Endo M., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M.S.* // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. V. 362. № 22. P. 23.
3. *Hata K., Futaba D.N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 1362.
4. *Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 2767.
5. *Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M.* // *Science*. 1997. V. 277. P. 1971.
6. *Wang M.-S., Golberg D., Bando Y.* // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. P. 4071.
7. *Callister W.D.* // *J. Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed. Wiley, N.Y. 2003.
8. *Krenchel H.* // *Fibre Reinforcement*. Akademisk, Copenhagen, Denmark. 1964.
9. *Yu. M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 5552.
10. *Mikó Cs., Milas M., Seo J.W., Gaál R., Kulik A., Forró L.* // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88. P. 151905.
11. *Li Y., Kinloch I.A., Windle A.H.* // *Science*. 2004. V. 304. № 27. P. 6.
12. *Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P., Lee T.N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forro L.* // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 153.
13. *Wang J.N., Luo X.G., Wu T., Chen Y.* // *Nature Communications*. 2014. V. 5. P. 3848.
14. *Mora R.J., Vilatela J.J., Windle A.H.* // *Science and Technology*. 2009. V. 69. P. 1558.
15. *Zou J., Zhang X., Zhao J., Lei C., Zhao Y., Zhu Y., Li Q.* // *Composites Science and Technology*. 2016. V. 135. P. 123.
16. *Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A.* // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 4696.

17. *Ryabenko A.G., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Zhigalina O.M., Nikolaev E.N., Krasnovskii A.N.* // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. № 1. P. 48.
18. *Yokoi T., Iwamatsu S., Komai S., Hattori T., Murata S.* // Carbon 2005. V. 43. P. 2869.
19. *Dyke C.A., Tour J.M.* // JACS. 2003. V. 25. P. 1156.
20. *Hirsch A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 11. P. 1853.
21. *Britz D., Khlobystov A.N.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 637.
22. *Banerjee S., Wong S.S.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12144.
23. *Chen J., Hamon M.A., Hu H., Chen Y., Rao A., Eklund P.C. et al.* // Science. 1998. V. 282. P. 95.
24. *Kamaras K., Itkis M.E., Hu H., Zhao B., Haddon R.C.* // Science. 2003. V. 301. P. 1501.
25. *Hu H., Zhao B., Hamon M.A., Kamaras K., Itkis M.E., Haddon R.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 48. P. 14893.
26. *Vilatela J.J., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J., Windle A.H.* // Carbon. 2011. V. 49. № 13. P. 4149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСА ОТДАЧИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ИК-ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. И. А. Фролов^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}, Е. М. Толстопятов^б, А. В. Уткин^а, П. Н. Гракович^б, Л. Ф. Иванов^б, В. М. Макаренко^б

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, 246050 Беларусь

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.08.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Исследовано формирование лазерной реактивной тяги от давления газов, выделяющихся из кратера лазерной абляции политетрафторэтилена в вакууме, и реализована модель расчета механического импульса отдачи продуктов абляции на основе гравиметрической кривой, полученной с использованием электронных весов, позволяющих вести прямую съемку в режимах прерывистого с интервалом 5 с и непрерывного в течение 5, 10, 15, 25, 30 с облучения ИК-излучением CO₂-лазера. Независимо от режима лазерного воздействия, в ходе абляции наблюдается линейная от времени лазерного воздействия потеря веса полимера со скоростью 80 мкН/с. Максимальный механический импульс отдачи, проявляющийся на гравиметрических кривых абляции через 4.5 ± 0.3 с после включения лазера, при непрерывном и прерывистом режимах облучения составляет, соответственно, 145 ± 7 мкН·с и 90 ± 20 мкН·с. При этом увеличение времени воздействия лазера на полимер в обоих режимах облучения приводит к незначительному изменению удельного механического импульса отдачи в пределах 2.76 ± 0.06 мкН·с/Дж. Результаты исследования свидетельствуют о возможности использования мишени из политетрафторэтилена для лазерной реактивной тяги, а методика расчета импульса силы из гравиметрической кривой абляции политетрафторэтилена может быть использована для исследования механизма лазерной абляции других полимерных мишеней.

Ключевые слова: ИК-лазер, абляция, политетрафторэтилен, импульс отдачи газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023119322010053

Для отработки технологий и решения научных задач наиболее широкое практическое применение получили малые космические аппараты. Создание эффективной тяги с использованием энергии направленного излучения лазера для передвижения подобных аппаратов в воздушном и космическом пространстве является одной из актуальных научно-технических проблем и перспективных направлений разработки аэрокосмических транспортных систем [1–5]. Для орбитального маневра малых космических аппаратов наряду с двигателями с лазерной тягой (ЛРД) могут быть использованы реактивные установки на основе химических и электрореактивных двигателей. Однако использование двигателей с лазерной тягой являются более перспективным, поскольку они используют энергию удаленного источника и экологически безопасное рабочее вещество, обеспечивая низкую энергетическую

стоимость тяги, высокий уровень удельного импульса и суммарный импульс.

При значительном количестве запусков аппаратов на околоземную орбиту (свыше 1000 в год) лазерная система может оказаться экономически выгодной [6]. При этом особый интерес представляют лазерные тяги для управления и приведения в движение совсем небольших спутников (1–10 кг). К таким двигательным установкам предъявляются особые требования по массе и мощности, среди которых наиболее важным критерием является низкая масса — менее 1 кг, а также тяга не менее 75 мН [7]. Исходя из этого, в качестве топлива для таких двигателей предлагаются легкие материалы, в частности полимеры, и изучается влияние химического состава полимерных мишеней на импульс отдачи [8]. Лазерная реактивная тяга на основе лазерной абляции (ЛА) твердых материалов формируется в основном при прямой ЛА, когда тяга формируется лишь за счет давления па-

ров испарившегося материала [9], или при комбинированной абляции, когда для формирования тяги дополнительно используется энергия ударной волны, возникающей при оптическом пробое паров испарившегося материала [10], а также при ЛА структурированных материалов [11].

В настоящей работе предметом исследования было формирование лазерной реактивной тяги с использованием давления газов, выделяющихся из кратера ЛА полимерной мишени из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Выбор ПТФЭ в качестве рабочего вещества для формирования лазерной тяги обусловлен особенностями его лазерно-индуцированной деструкции. Особенностью процесса ИК-лазерной абляции ПТФЭ является образование неконденсируемых газов (C_2F_4 – около 95%, остальное – C_3F_6) и выброс в пространство или накопление на периферии кратера абляции волокно подобного аналога ПТФЭ [12]. Количество фторуглеродов C_3 – C_4 в составе продуктов абляции возрастает при повышении давления газов, что, скорее всего, связано с вторичными газофазными реакциями тетрафторэтилена. Таким образом, состав летучих продуктов разложения ПТФЭ, образующихся под действием CO_2 -лазера в вакууме, соответствует его низкотемпературному (800–1000 К) вакуумному пиролизу [13]. Однако, в отличие от пиролиза ПТФЭ, при ЛА до [12] и после γ -облучения полимера [14] наблюдается образование волоконных продуктов в виде “ваты” или “войлока”. Таким образом, установлено, что основным газообразным продуктом (около 95%) лазерно-индуцированной деструкции ПТФЭ является тетрафторэтилен, в отличие от других полимеров, например, у поливинилиденфторида их около 30. Это обстоятельство в случае использования ПТФЭ в качестве рабочего вещества реактивной тяги способствует точному описанию химических процессов, протекающих в рабочем веществе двигателя, что крайне важно для поиска способов оптимизации работы ЛРД.

Еще одной причиной выбора ПТФЭ в качестве топлива для ЛРД является наличие способа эффективного влияния на его скорость и механизм ЛА путем γ -облучения [14, 15]. Радиолиз, проводя химические и физические превращения в структуре ПТФЭ [16], заметно повышает скорость пострадиационной лазерно-индуцированной деструкции [14, 15]. Следовательно, предварительное γ -облучение полимерной мишени может быть использовано для повышения эффективности ЛРД, где в качестве рабочего вещества используется ПТФЭ.

Анализ литературы [5, 17–29] показывает, что одной из важнейших задач при разработке ЛРД является количественное определение импульса отдачи продуктов лазерного воздействия. Как из-

вестно [5, 21, 28], измерение импульса I и удельного импульса C_m реактивной тяги обычно проводится на аппаратах с использованием баллистических маятников [18, 19], торсионных маятников [26, 27] и датчиков веса [28, 29], с погрешностью около 10% как для значения I , так и C_m . В работе [5] сообщается о возможности снижения погрешности измерений данных параметров работ реактивной тяги до 1% с использованием специально разработанного баллистического маятника и системы, используемой для обнаружения движения маятника.

Целью настоящего исследования была разработка аналитической модели определения механического импульса отдачи на основе данных гравиметрических измерений ИК-лазерной абляции ПТФЭ в вакууме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы образцы ПТФЭ в виде листов, приобретенные на ООО “Завод полимеров КЧХК” под торговой маркой “Ф-4”. Они в дальнейшем не подвергались дополнительной очистке.

Облучение лазером проводилось в вакуумной камере установки ВУП-4, подробно описанной ранее [14, 30], дополнительно оборудованной газовым лазером ЛГН-703 (длина волны 10.6 мкм, диаметр луча на поверхности мишени 9 мм). Для ввода излучения в камеру абляции использовалось вакуум-плотное окно из монокристалла NaCl. Камера абляции откачивалась диффузионным насосом до начального давления не выше 1 Па. Перед экспериментом лазер включался на “прогон” в течение 5 мин для стабилизации мощности и модовой структуры луча. Луч лазера направлялся в центр мишени. Мощность луча на поверхности мишени составляет 40 Вт. Электронные весы, измеряющие изменение нагрузки на платформу весов от веса полимерной мишени и от давления механического импульса отдачи вылетающих из кратера абляции газообразных продуктов, находились в вакуумной камере установки ВУП-4. Используемые электронные весы позволяли вести прямую съемку гравиметрических изменений во время ЛА с точностью 0.1 мг, и шагом 0.1265 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гравиметрическая кривая изменения нагрузки на электронные платформенные весы во время абляции ПТФЭ в вакууме от момента включения (точка А) и до отключения лазера (точка Д) представлена на рис. 1, кривая 1.

Для выяснения влияния режима облучения лазером на ход гравиметрической кривой ЛА облу-

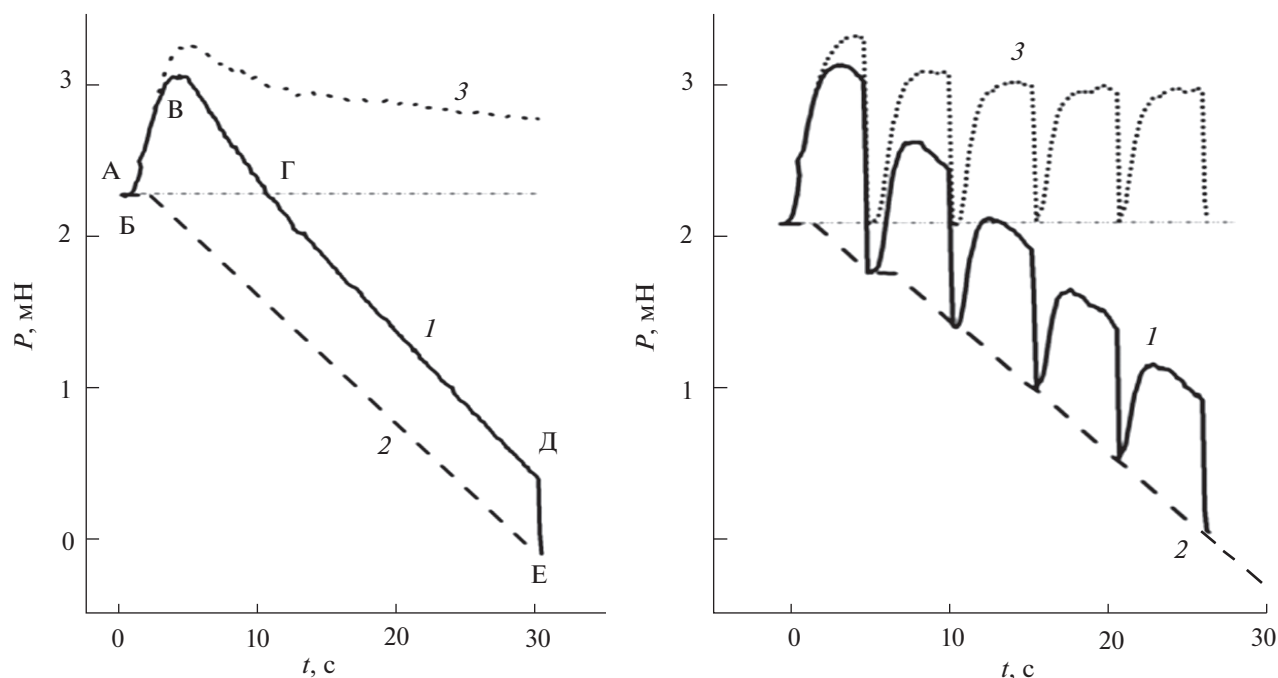


Рис. 1. Зависимость общей нагрузки на платформу весов (1, 4), изменения веса полимерной мишени (2, 5) и давления на платформу весов от импульса механической отдачи продуктов ЛА (3, 6) от времени воздействия лазера на ПТФЭ. Измерения проводились при непрерывном лазерном облучении полимера в течение 30 с (1, 2, 3) и в течение 25 с при прерывистом лазерном облучении с длительностью импульса облучения 5 с (4, 5, 6).

чение полимерной мишени проводилось двумя способами. В первом случае, серия образцов полимерной мишени подвергалась ИК-лазерному облучению непрерывно в течение 5, 10, 15 и 30 с. Приведенная на рис. 1 кривая 1 представляет собой зависимость общей нагрузки на весы от времени непрерывного облучения в течение 30 с. В другом варианте режима облучения полимерная мишень облучалась с длительностью импульса облучения 5 с, в течение 25 с. Результаты прерывистого режима облучения приведены на рис. 1 в виде гравиметрической кривой 4 зависимости изменения общей нагрузки на платформу весов в каждом промежутке времени лазерного воздействия (их пять штук).

Известно [14, 30], что начальный период абляции ПТФЭ под действием лазерного излучения проходит через несколько стадий, длительность которых зависит от интенсивности излучения. На первой стадии мишень нагревается, в отдельных местах до температуры красного свечения (порядка 1000 К). Длительность этой стадии составляет несколько секунд при средней интенсивности излучения 50 Вт/см² (кривая *АВ*, рис. 1). Вторая стадия продолжительностью 1–2 с характеризуется образованием газовых пузырей за счет термодеструкции и формированием развитого рельефа поверхности на всем аморфизованном приповерхностном слое – расплав ПТФЭ вспенивается.

Газообразные продукты, которые вылетают из кратера абляции с определенной скоростью, создают импульс силы. Импульс силы давит на мишень, создавая добавочный вес, тем самым увеличивается нагрузка на платформу весов (кривая *ВВ*, рис. 1). В то же время, потеря веса полимерной мишени в результате абляции приводит к снижению веса образца. Схематичное представление общей нагрузки на платформу весов проиллюстрировано на рис. 2.

На третьей стадии ЛА развивается процесс локального образования волокон в местах, где интенсивность облучения наибольшая. Волокна длиной в несколько сотен микрометров отрываются и выносятся абляционным потоком из зоны облучения. В зоне облучения исчезает свечение в видимой области, что свидетельствует о снижении температуры, и происходит возрастание относительной скорости потери веса полимерной мишени, на графике появляется точка максимума (точка *В*, рис. 1). На четвертой стадии происходит объединение газовых потоков от отдельных микрообластей, температурное поле в пределах кратера абляции выравнивается. Данная стадия идет до момента отключения лазера (точка *Д*, рис. 1). При этом в точке *Г* на рис. 1 потеря веса полимерной мишенью за прошедший промежуток времени ЛА (от точки *Б* до точки *Г*) равна механическому импульсу отдачи газообразных продуктов за единицу времени в точке *Г*. Данный мо-

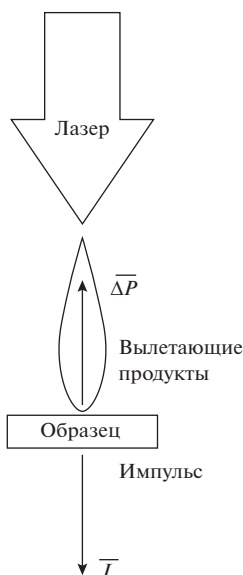


Рис. 2. Схематичное представление общей нагрузки на платформу весов в ходе ЛА полимера в вакууме. Здесь I – механический импульс отдачи, создаваемый газообразными продуктами, вылетающими из кратера абляции в момент регистрации; Δp – вес продуктов абляции, вылетевших из кратера абляции от начало абляции до момента точки регистрации.

мент лазерной абляции схематично показано на рис. 2. После отключения лазера происходит остывание мишени, прекращается выделение газообразных продуктов абляции и останавливается лазерно-индуцированная термическая деструкция полимера. В результате исчезает добавочный вес от импульса отдачи продуктов ЛА (кривая DE , рис. 1). Это позволяет использовать данный отрезок гравиметрической кривой для количественного определения значения механического импульса отдачи продуктов ЛА. В нем после отключения лазера наблюдается падение нагрузки на платформу весов, равной импульсу отдачи от газообразных продуктов лазерной абляции. Следовательно, значение падения показания на весах на отрезке DE равноценно механическому импульсу отдачи газообразных продуктов ЛА в точке D .

Следует отметить, что ход гравиметрических кривых лазерной абляции ПТФЭ в ходе непрерывного облучения в течение 5, 10, 15 и 25 с имеет тот же вид, что и при непрерывном облучении в течение 30 с (кривая I , рис. 1). На них наблюдаются характеристические точки (B , B , $Г$, D , E), регистрируемые на гравиметрической кривой I на рис. 1, но в соответствующих данным временам облучения температурных областях.

На рис. 3 приведена зависимость экспериментально определенной потери веса полимерной мишени Δp от момента включения до момента выключения лазера при разных временах лазер-

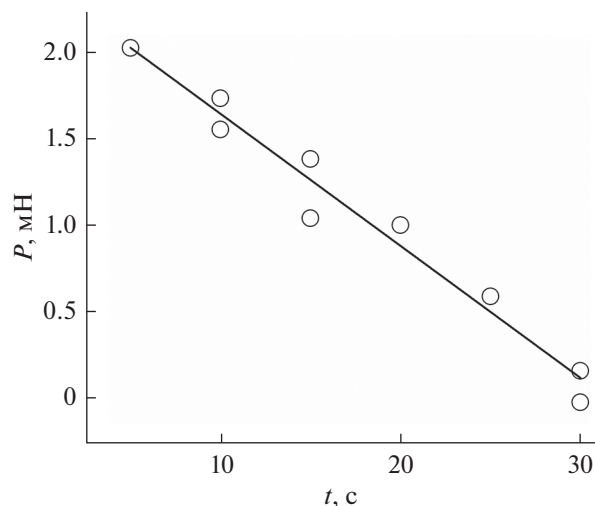


Рис. 3. Зависимость потери веса полимерной мишени из ПТФЭ от времени лазерной абляции.

ного воздействия в режимах, как прерывистого с интервалом 5 с облучения, так и непрерывного облучения. Как видно, независимо от режима облучения в ходе лазерной абляции ПТФЭ наблюдается линейная от времени воздействия лазера потеря веса полимерной мишенью со скоростью около 80 мкН/с.

Для сравнительного анализа импульса силы, наблюдаемой в ходе ЛА различных материалов в работе [5] предложена следующая зависимость:

$$I = \int_0^t F_t(t) dt, \quad (1)$$

где I – импульс [мкН · с], F_t – создаваемое усилие на мишень [мкН · с] за время воздействия лазера t [с]. Согласно уравнению (1), импульс силы за конечный промежуток времени равен определенному интегралу от элементарного импульса силы, где пределами интегрирования являются моменты начала и конца промежутка времени действия силы.

При оценке эффективности ЛРД, особое внимание уделяется значению удельного механического импульса отдачи C_m :

$$C_m = \frac{I}{E} = \frac{\int_0^t F_t(t) dt}{\int_0^t N_t(t) dt}, \quad (2)$$

где E – энергия лазерного луча [Дж], N_t – мощность лазерного луча [Дж/с].

С использованием уравнений (1) и (2) был посчитан удельный механический импульс отдачи при лазерной абляции ПТФЭ в вакууме. Полу-

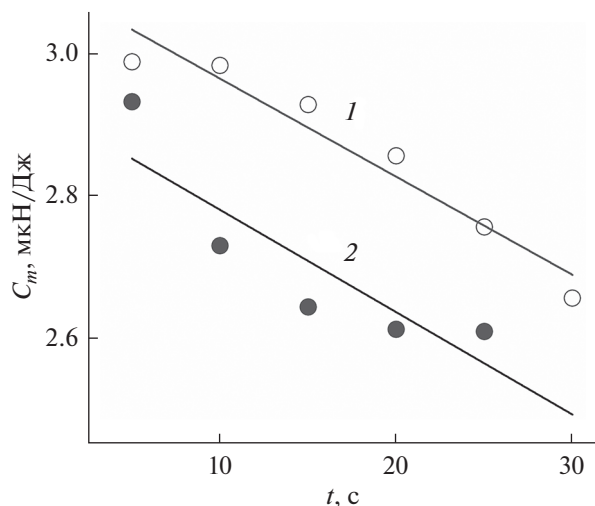


Рис. 4. Зависимость удельного импульса механической отдачи от времени воздействия лазера непрерывно в течение 30 с (1) и с перерывами через каждый 5 с (2).

ченные результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости удельного импульса реактивной отдачи от времени воздействия лазера, как в режиме непрерывного воздействия лазера (кривая 1), так и прерывистого облучения с интервалом 5 с (кривая 2). Видно, что увеличение времени воздействия лазера на ПТФЭ в обоих режимах облучения приводит к незначительному изменению удельного механического импульса отдачи в пределах $C_m = 2.76 \pm 0.06$ мкН/Дж. В работе [8] было получена близкая к этому величина удельного импульса реактивной отдачи $C_m = 1.8$ мкН/Дж, в ходе исследования мишени из ПТФЭ в качестве топлива для лазерно-электрического гибридного двигателя малой тяги.

На гравиметрических кривых ЛА как при непрерывном, так и при прерывистом режиме облучения лазером, максимальный механический импульс отдачи (I_{\max}) проявляется через 4.5 ± 0.3 с после включения лазера. В среднем его значение при непрерывном режиме облучения составляет 145 ± 7 мкН · с (кривая 1, рис. 5). На рис. 5 кривая 2 представлены расчетные величины максимального механического импульса отдачи в каждом из пяти этапов прерывистого режима облучения ПТФЭ. При таком режиме облучения, среднее значение $I_{\max} = 90 \pm 20$ мкН · с, что на 35 мкН · с ниже, чем в случае непрерывного способа облучения полимерной мишени.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

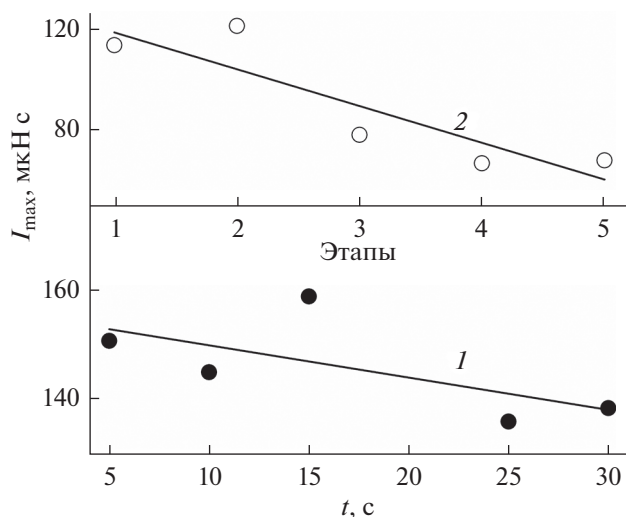


Рис. 5. Максимальный механический импульс отдачи при лазерной абляции образцов ПТФЭ, облученных непрерывным (1) и прерывистым (2) режимах лазерного воздействия.

- на примере лазерной абляции ПТФЭ разработан способ определения механического импульса отдачи газообразных продуктов из гравиметрической кривой изменения нагрузки на платформу электронных весов, позволяющих вести прямую съемку данных абляции в вакууме;

- обнаружено, что на гравиметрической кривой ЛА, снятой при разных временах лазерного воздействия в режимах, как прерывистого с интервалом 5 с облучения, так и непрерывного в течение 5, 10, 15, 25 и 30 с облучения имеются характерные области, позволяющие количественно определить давления импульса отдачи газообразных продуктов. В одной из них импульс отдачи газообразных продуктов за единицу времени равняется потере веса полимера за прошедший промежуток времени абляции. Момент отключения лазера, когда падение нагрузки на платформу весов равно импульсу отдачи газообразных продуктов абляции, также может использоваться для определения его значения;

- проведено графоаналитическое разложение гравиметрической кривой ЛА в кривые потери веса ПТФЭ и механического импульса отдачи, создаваемого вылетающими из кратера абляции газообразными продуктами. Разработанная методика расчета импульса силы из гравиметрической кривой абляции ПТФЭ может быть использована для исследования ЛА других полимеров;

- установлено, что в ходе лазерной абляции ПТФЭ происходит линейная от времени облучения лазером потеря веса полимером со скоростью 80 мкН/с и наблюдается незначительное изменение удельного механического импульса отдачи в пределах $C_m = 2.76 \pm 0.06$ мкН/Дж. При этом

максимальный механический импульс отдачи, проявляющийся через 4.5 ± 0.3 с после включения лазера, составляет 145 ± 7 мкН · с и $90 \pm \pm 20$ мкН · с соответственно для режимов непрерывного и прерывистого облучения лазером.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограмма “Полимерные материалы и технологии” задание 6.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Phipps C.R., Luke J.R., McDuff G.G., Lippert T.* // Appl. Phys. A: Mater.Sci. Process. 2003. V. 77. P. 193201.
2. *Myrabo L.N., Lewis J.S.* // Lightcraft. Flight handbook. Canada: Apogee Books. 2009. P. 284.
3. *Черток Б.Е.* // Космонавтика XXI в. Попытка прогноза развития до 2101 г. М.: Издво РТСофт, 2010.
4. *Резунков Ю.А.* // Лазерная реактивная тяга. Изв. Вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. С. 712.
5. *Battocchio P., Terragni J., Bazzanella N., Cestari C., Orlandi M., Burger W.J., Battiston R., Miotello A.* // Measurement Science and Technology, 2021. V. 32. P. 015901.
6. *Larson C.W., Mead jr. F.B., Knecht S.D.* // AIP Conf. Proc. 2003. V. 702. P. 216.
7. *Ou Y., Zhang Y., Wu J., Li J., Tan S., Zhao Y.* // Acta Astronautica, 2021. V. 183. P. 199210.
8. *Phipps C., Luke J., Lippert T.* // Thin Solid Films. 2004. P. 573.
9. *Pakhomov A.V., Thompson M.S., Don A.G.* // AIP Conf. Proc. 2002. V. 664. P.194.
10. *Phipps C.R., Seibert D.B., Rouse R. et al.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4065. P. 931.
11. *Yabe T., Nakagawa R., Yamaguchi M. et al.* // 1st Intern. Symp. on Beamed Energy Propulsion. AIP Conf. Proc. 2002. V. 664. P. 185.
12. *Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е.М., Красовский А.М.* // Росийский химический журн. 2008. Т. LII. С. 97.
13. *Madorsky S.* // Thermal Degradation of Organic Polymers. N.Y.: Ineterscience, 1964.
14. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 63.
15. *Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Никольский В.Г., Гракович П.Н., Диксон Д.А.* // Химическая физика. 2014. Т. 33. С. 65.
16. *Ivanov V.S.* // Radiation Chemistry of Polymers Leiden: VSP, 1992. P. 321.
17. *Резунков Ю.А.* // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Сосновый Бор, 2006.
18. *Агейчик А.А., Борисов М.Ф., Егоров М.С., Лашков В.А., Машек И.Ч., Резунков Ю.А., Савельева В.П.* // Оп-тич. журн. 2003. Т. 70. С. 65.
19. *Lakatosh B.V., Abramenko D.B., Ivanov V.V., Medvedev V.V., Krivitsun V.M., Koshelev K.N., Yakunin A.M.* // Laser Physics Letters. 2017. V. 15. P. 016003.
20. *Choi S., Han T., Gojani A. B., Yoh J.J.* // Appl. Phys. A. 2010. V. 98. P.147.
21. *Phipps C.R., Boustie M., Chevalier J.M., Baton S., Brambrink E., Berthe L., Schneider M., Videau L., Boyer S.A.E., Scharring S.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 193103.
22. *Senegačnik M., Jezeršek M., Gregorčič P.* // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 136.
23. *Pakhomov A.V., Lin J., Tan R.* // AIAA J. 2006 V. 44. P. 136.
24. *Fishburna J.M., Withforda M.J., Couttsab D.W., Pipera J.A.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 51.
25. *DucThuan T., Akifumi Y., Hiroaki N., Koichi M.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 122. P. 233.
26. *Phipps C.R., Luke J.* // AIAA J. 2002. V. 10. P. 310.
27. *D'Souza B.C., Ketsdever A.D.* // 36th AAI Plasmadynamics and Conf. 2005.
28. *Kremeyer K., Lapeyre J., Hamann S.* // Conf. Proc. 2008. V. 997. P. 147.
29. *Sloane J.B., Sedwick J.R.* // J. Propul. Power. 2020. V. 36. P. 551.
30. *Tolstopyatov E.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1993.

УДК 537.528

СИНТЕЗ ДЕКОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ДЕЙСТВИИ НИЗКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© 2022 г. И. В. Бодриков^а, Е. Ю. Титов^{а, *}, А. В. Воротынцев^а, В. И. Пряхина^б, Д. Ю. Титов^а

^аНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*E-mail: E.titov@ntu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

При поликонденсации комплексов хлорметанов с трифенилфосфином под действием низковольтных электрических разрядов в жидкой фазе получаются наноразмерные твердофазные продукты. Изучен элементный состав с построением карт распределения элементов (SEM-EDS mapping) и компонентный состав (Direct EGA-MS) твердофазных продуктов. Элементный и компонентный составы образующихся структур изменяются в широких пределах в зависимости от содержания хлора в исходных субстратах и добавок трифенилфосфина. При проведении термодесорбционного анализа выявлено аномальное поведение HCl и бензола, находящихся в составе твердофазных продуктов. В спектрах термической десорбции эти компоненты появляются при нехарактерно высокой температуре. Наблюдаемая аномалия в поведении HCl обусловлена связыванием HCl в комплекс твердого аниона HCl_2^- с трифенил(хлорметил)фосфоний хлоридом для разложения которого требуется относительно высокая температура (до 800 К). Аномальное поведение бензола связано с его капсулированным состоянием в наноструктурах. Появление бензола начинается с 650 К и продолжается до температур свыше 1300 К.

Ключевые слова: нетермическая плазма, низковольтные разряды, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, трифенилфосфин

DOI: 10.31857/S0023119322010041

ВВЕДЕНИЕ

В конце прошлого века началось быстрое развитие теории и практики создания наноструктурированных материалов. Достигнутый прогресс стимулировал формирование новых междисциплинарных направлений в химии, физике, материаловедении, медицине и открытие новых аллотропных модификаций углерода (фуллерены, карбин, нанотрубки, графен и др.) [1–4]. Так, добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок придает полученному материалу принципиально новые свойства, обусловленные уникальными характеристиками нанотрубок. Например, одностенные нанотрубки имеют модуль Юнга 320–1470 ГПа [5], многостенные нанотрубки имеют модуль Юнга 270–950 ГПа [6]. Таким образом, открывается возможность создания на основе полимеров и присадок углеродных нанотрубок композитных материалов, имеющих принципиально новые характеристики, которые

способны обеспечить только присадки наноструктур.

Основная трудность, стоящая на пути решения этой проблемы, заключается в необходимости обеспечения хорошего механического сопряжения между поверхностью нанотрубки и материалом. Для преодоления этой трудности необходимо создание химической связи между поверхностью нанотрубок и матрицы, что требует поверхностной функционализации нанотрубок.

Известно, что фуллерены и нанотрубки легко модифицируются различными прекурсорами с получением декорированных наноструктур, в которых прекурсоры фиксируются на поверхности наноструктур химическими связями. Как оказалось, этим не исчерпываются трансформативные способности наноструктур. Установлено, что фуллерены и нанотрубки могут реагировать не только с аналогами и различными прекурсорами, но и друг с другом с образованием уникальных симбиозных структур – нанотрубок, внутри которых находят-

ся фуллерены. Эти структуры были получены при лазерном испарении графита с металлическими катализаторами [7]. Нанопиподы – это гибридные системы, состоящие из углеродной нанотрубки (стручка) с молекулами или атомами (горошинами), размещенными в ее полости. Вместо фуллеренов внутри нанотрубок могут капсулироваться и другие вещества в различных фазовых состояниях [8–10]. Примером является недавнее открытие явления самоорганизации молекул воды, помещенных внутрь углеродной нанотрубки диаметром 1.05 нм, в цепочки и их замерзание при температуре системы 130–138°C [11–13]. Такая самоорганизация и удерживание веществ внутри нанотрубок с выстраиванием их в цепи, по-видимому, имеет общую основу с формированием пиподов.

Модификация наноструктур с формированием заданных функциональных групп является эффективным приемом вовлечения этих соединений в практическую область и формирование новых материалов с заданными свойствами [14, 15]. Модификация углеродных структур с включением гетероатомов непосредственно в углеродный остов также обеспечивает расширение функциональных возможностей наноструктурных частиц [16–20]. Одним из методов функционализации углеродных материалов является введение производных фосфина [21–23]. Они являются важными лигандами в координационной химии, особенно в элементоорганических соединениях. Фрагменты фосфинов часто являются ценными прекурсорами для получения негорючих материалов, смазочных добавок, экстрагентов и флотационных реагентов [24].

Альтернативный метод модификации наночастиц – вовлечение в синтез наноструктур комплексных субстратов, содержащих целевые декорирующие фрагменты, до настоящего времени не получил системного развития. В этом принципе модифицирования углеродных структур гетероатомный компонент – трифенилфосфин координирован с субстратами перед действием низковольтных импульсных разрядов (предразрядно). Трифенилфосфин является орбитальноконтролируемым (мягким) основанием [25]. При поликонденсации хлорметанов PPh_3 выполняет три функции: электронодонорного компонента в комплексах с субстратами, замещая одну из нуклеофугных групп в субстратах (мягких кислотах), повышая их реакционную способность; источника водорода, обеспечивая межмолекулярное элиминирование HCl , а также источника фрагментов наноструктур для функционализации активных частиц, образующихся при действии низковольтных импульсных разрядов в жидких средах. Таким образом, в индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации участвуют не индивидуальные хлорметаны, а донорно-акцепторные комплексы субстра-

тов с трифенилфосфином. Предварительные результаты по активирующему действию трифенилфосфина на субстраты приведены в работах [26, 27].

В настоящем сообщении приводится карта распределения элементов (SEM-EDS mapping) в наноструктурах, а также термоадсорбционное (Direct EGA-MS) определение состава компонентов твердых структур, полученных индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации комплексов хлорметанов с трифенилфосфином. По карте распределения элементов наноструктур полученных при действии низковольтных импульсных разрядов на комплексные субстраты оценивается содержание элементов (C, P, Cl) в локальных областях и на всей поверхности наноструктур. По спектрам термодесорбционного анализа определен состав образовавшихся нелетучих продуктов и компонентов, распределенных в твердой фазе. При этом порядок проявления фрагментов в спектре с учетом их молекулярной массы использован для оценки возможности взаимодействия компонентов с поверхностью наноструктур (декорированные наноструктуры) или нахождения компонентов в полости наноструктур (капсулированные компоненты).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения эксперимента использовались реактивы: дихлорметан (температура кипения 39.6°C, 99.9 мол. %), трихлорметан (температура кипения 61.2°C, 99.9 мол. %), тетрахлорметана (температура кипения 76.7°C, 99.9 мол. %) и трифенилфосфин (температура кипения 377°C., 99.0 мол. %). В опытах индуцированной низковольтным разрядами поликонденсации исследовались бинарные системы CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, и CCl_4 с PPh_3 (9 мас. %). Для иллюстрации вклада вносимое PPh_3 в изменение элементного и компонентного состава продуктов поликонденсации хлорметанов в настоящее время приводятся результаты индуцированной разрядами поликонденсации чистого $CHCl_3$.

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки с объемом 40 см³. Внутри реактора установлены графитовые электроды диаметром 6 мм. Источник постоянного напряжения 60 В (VS) емкостью 2200 мкФ использовался для генерации разрядов низкого напряжения путем изменения расстояния между электродами. Продолжительность и мощность разряда контролировали с помощью блока управления. При этих условиях энергии разряда достаточно для разрыва связей и протекания химических реакций [28]. Подробное описание блока управления разрядом и расчет энергии приведено в работе [29].

Реагент загружали в реактор при температуре окружающей среды в атмосфере гелия, чтобы предотвратить его окисление. Уровень жидкости в реакторе был намного выше, чем уровень электродов E. Для предотвращения испарения реагента использовался обратный холодильник RC (температура 4°C). Температура в реакторе не превышает температуру кипения реагента. Образующийся газ охлаждали и улавливали в газовой ловушке (GT). Давление в реакторе атмосферное.

Для оценки эффекта добавления трифенилфосфина к хлорметану на конверсию под действием низковольтного разряда были исследованы воздействия реагентов и реагентов с добавлением трифенилфосфина в плазму. В табл. 1 представлены экспериментально измеренные значения конверсии, выхода газа и твердых продуктов для соответствующих систем.

Термодесорбционный анализ (Direct EGA-MS) для состав твердых продуктов выполняли на программируемом по температуре пиролизере Double-Shot EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Япония), встроенном в GC-MS QP-2010Plus (Shimadzu, Япония). Для проведения анализа загружали 100 мкг образца в чашу из нержавеющей стали и погружали в кварцевую трубку для пиролиза. Кварцевая трубка была окружена трубчатой печью, которая обеспечивала равномерный нагрев. Первый этап анализа – выдержка при 323 K в течение 10 мин, после этого образец нагревался в интервале 323–773 K (10 K/мин). На втором этапе идентификация полученных хроматографических пиков проводилась с помощью масс-селективного детектора. Ионизацию в масс-спектрометре проводили путем электронной ионизации (EI) при 70 эВ, и сканировали в диапазоне масс от 12 до 500 а. е. м. Продукты реакции идентифицировали с помощью базы данных масс-спектров NIST-11 и программы “GCMS Real Time Analysis®”.

Для определения элементного состава образцов проведено исследование поверхности методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL, Япония). Образцы были закреплены на держателе образца с помощью проводящей углеродной клейкой ленты и

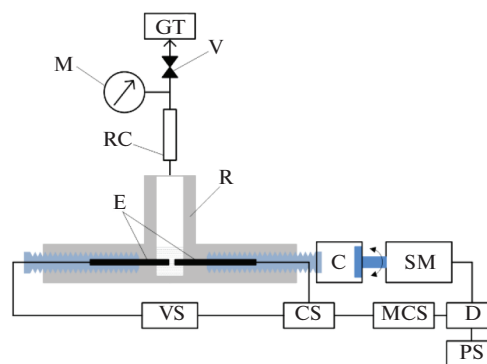


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. R, реактор; RC, обратный холодильник; E, электроды; M, манометр; V, клапан; GT, газоуловитель; C, муфта; SM, шаговый двигатель; D, драйвер шагового двигателя; БП – блок питания шагового двигателя; CS, датчик тока; MCS, микропроцессорная система управления; VS, источник напряжения.

покрыты пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления (Q150R S, Quorum, UK) для компенсации заряда, вызванного электронным пучком. Морфологические и визуальные характеристики внешнего вида визуализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Merlin, Carl Zeiss, Germany) с использованием встроенного в линзу вторичного электронного детектора при энергии ускорения электронов 5–7 кВ. Вакуум в камере микроскопа составлял $\sim 10^{-6}$ мбар. На образцы наносили проводящий слой золота толщиной 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные изображения твердых структур (рис. 2) показывают, что при действии низковольтных разрядов на комплексную систему $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$ просматриваются области наноструктур, которые имеют несимметрично организованные по форме участки структур (вискры, ламели и др). Эти области сильно разнятся элементным составом (табл. 2). Участок структур на электронном изображении (рис. 2) в области спектра 3 имеет форму ламелей с содержанием фосфора и углерода 26.3 и 73.7 ат. % соответственно. В этих наноструктурах атомы фосфора равно-

Таблица 1. Характеристики трансформации трихлорметана и бинарных систем с PPh_3

Субстрат	Время реакции, мин	Конверсия, % мас.	Выход газа, % мас.	Выход твердых продуктов, % мас.
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$	20	33	41	58
CHCl_3	30	22	30	69
$\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$	20	35	34	65
$\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$	20	71	45	54

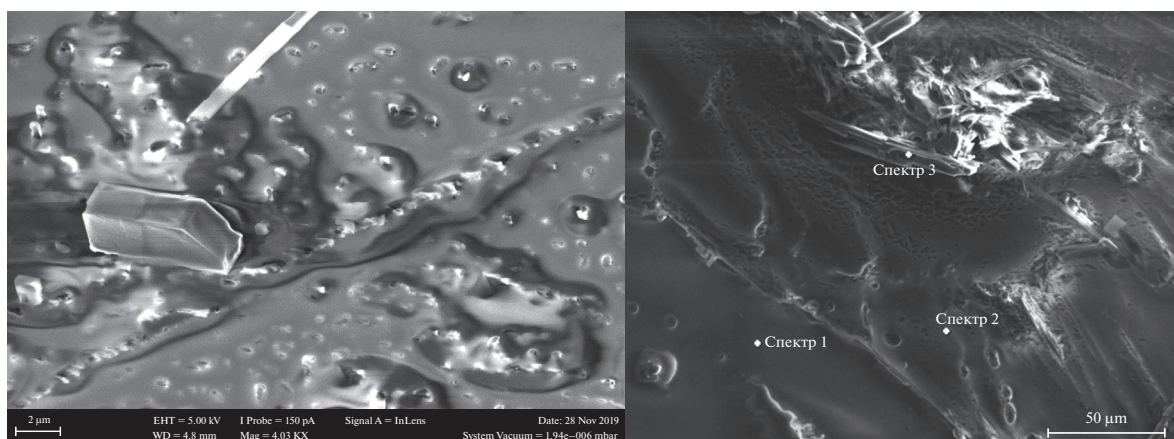


Рис. 2. Электронное изображение твердого продукта поликонденсации $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$.

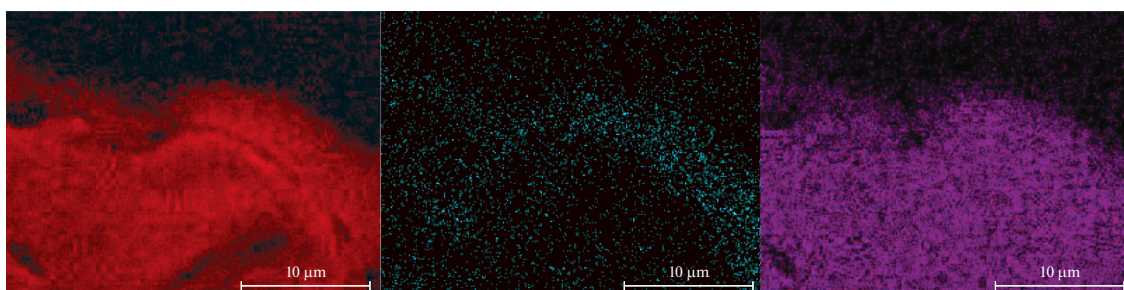


Рис. 3. Карта ЭДС для $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$. С – красный, Cl – бирюзовый, P – фиолетовый.

мерно распределены на всем участке (рис. 3). Участок карты (рис. 2, спектр 2) образован структурами с низким содержанием фосфора (содержание углерода, хлора и фосфора равно 94.8, 0.5 и 4.7 ат. % соответственно).

Высокое содержание фосфора и низкое содержание хлора (рис. 3) в твердофазных продуктах индуцированной поликонденсации системы $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$ обусловлены участием PPh_3 как непосредственно в формировании цепочки наноструктур (образовании связей С–Р), так и в декорировании образующихся структур фосфорсодержащими фрагментами.

Результаты трансформации CHCl_3 приводятся для иллюстрации изменений характеристик транс-

Таблица 2. Соотношение элементов в твердом продукте поликонденсации $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$, ат. %

Элемент	Номер спектра		
	1	2	3
C	97.1	94.8	73.7
Cl	0.6	0.5	—
P	2.3	4.7	26.3

формации хлорметанов, вносимых трифенилфосфином. Из сравнения локальных областей (табл. 3, спектры 10–12 и 4–9) твердофазных продуктов хорошо прослеживается влияние добавок трифенилфосфина на элементный состав. При индуцированной поликонденсации чистого трихлорметана образуются структуры (рис. 4, спектр 9) в форме кактуса с диаметром 15–25 мкм с содержанием углерода 56.8 ат. % и высоким содержанием хлора – 43 ат. %. Эти шары соединяются одиночными (диаметр 400–600 нм) и сплетенными (диаметр до 7 мкм) нитями с содержанием углерода и хлора 84.3 ат. % и 15.7 ат. % соответственно (спектр 6). Наноструктуры индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации бинарной системы $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ (рис. 5) значительно отличаются от структур поликонденсации чистого CHCl_3 (рис. 6) очень низким содержанием хлора (0.6–0.9 ат. %). По форме локальные группировки структур имеет вид длинных трубок (спектр 10) или мелкодисперсных частиц (спектры 11, 12).

Эффект трифенилфосфина особенно ярко проявляется при поликонденсации CCl_4 . Без “предразрядной” активации PPh_3 тетрахлорметан трансформируется очень медленно [26]. В при-

Таблица 3. Соотношение элементов в твердом продукте поликонденсации CHCl_3 (спектр 4–9) and $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ (спектр 10–12), ат. %

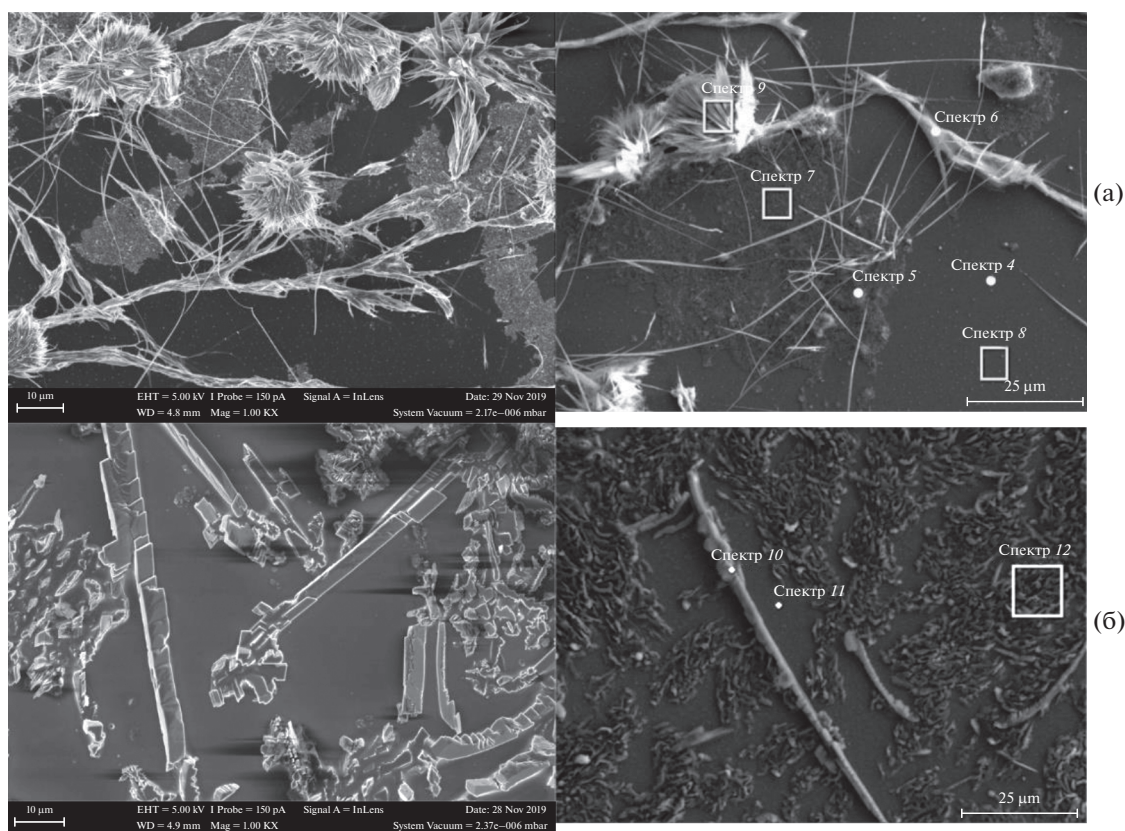
Элемент	Номер спектра								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	98.3	81.3	84.3	93.5	98.4	56.8	94.8	100.00	95.3
Cl	1.7	18.7	15.7	6.5	1.6	43.2	0.6	–	0.9
P	–	–	–	–	–	–	4.6	–	3.8

сутствии PPh_3 (9 мас. %) при действии разрядов конверсия бинарной системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$ за 20 мин достигает 71%. Основными твердофазными продуктами конденсации системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$ являются соединения структурированного углерода – формы вискеров (рис. 7). По изображению в электронном микроскопе углеродные наноструктуры занимают основную часть твердой фазы.

При индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации системы $\text{PPh}_3 + \text{CCl}_4$ добавка PPh_3 выполняет функцию предразрядного активатора и источника водорода для межмолекулярного элиминирования HCl . При трансформации комплексной системы, образование молекулярного хлора по типу α -элиминирования при фрагментации тетрахлометана, по-видимому, затруднено ввиду легкости вовлечения элиминируемого хлора в продолжение реакции. При действии импульсных разрядов, такое элиминирование без источников водорода фактически становится обратимым [30].

Элементный анализ твердого образца показывает, что основная часть сгруппированных структур сформирована из одного углерода (рис. 8 и табл. 4, спектры 13 и 15). Только в отдельных об-

разах наблюдаются следы фосфора и хлора.

**Рис. 4.** Электронное изображение твердого продукта поликонденсации CHCl_3 (а) и $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ (б)

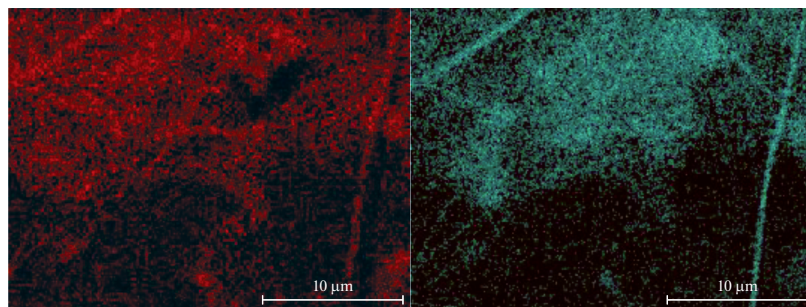


Рис. 5. Карта ЭДС для CHCl_3 . С – красный, Cl – бирюзовый.

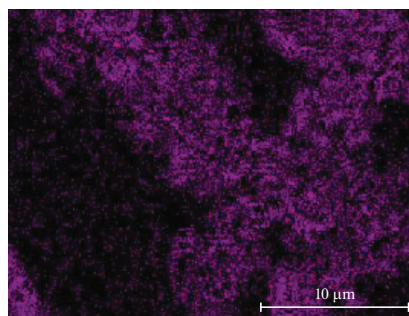
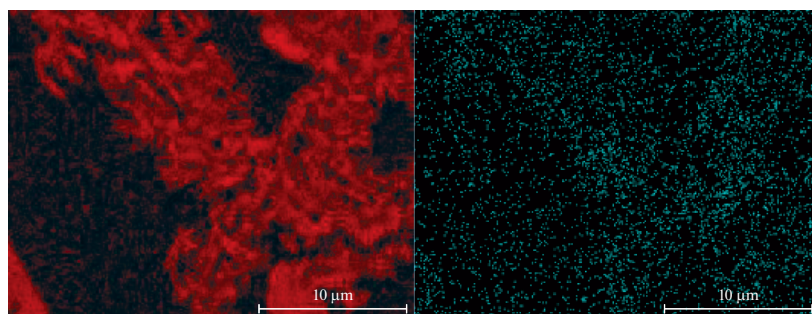


Рис. 6. Карта ЭДС для $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$. С – красный, Cl – бирюзовый, Р – фиолетовый.

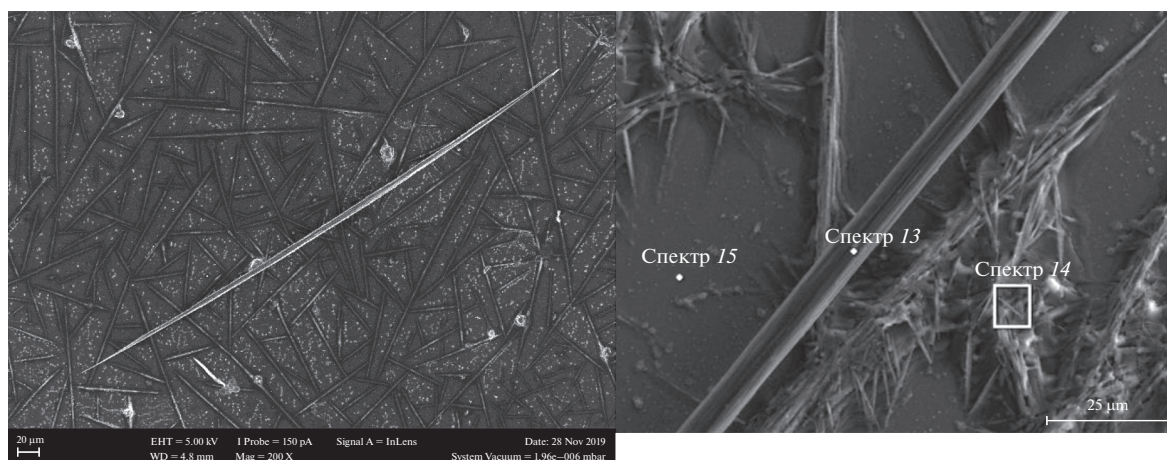


Рис. 7. Электронное изображение твердого продукта поликонденсации $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$.

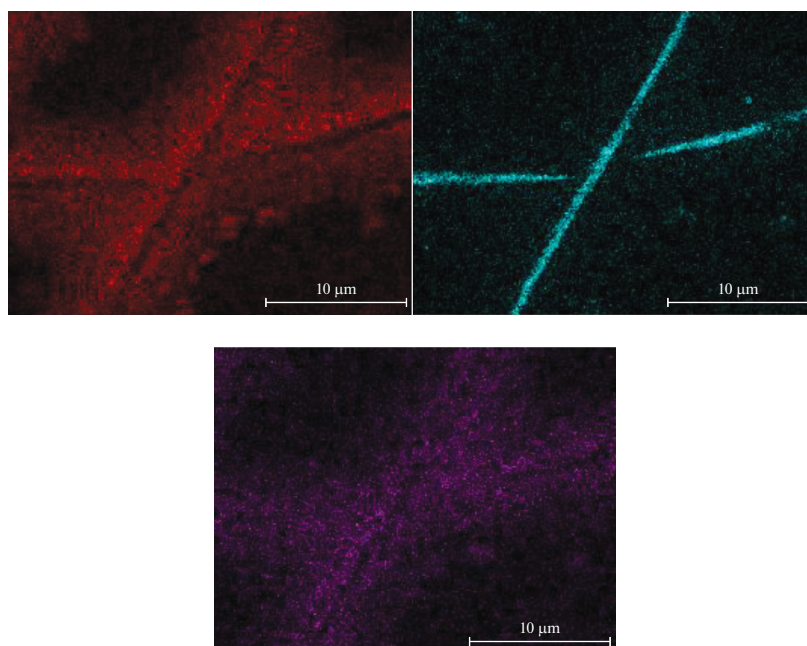
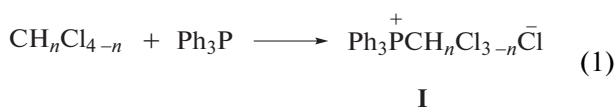


Рис. 8. Карта ЭДС для $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$. С – красный, Cl – бирюзовый, P – фиолетовый.

ластях (спектр 14) структуры включают атомы хлора (8.7 ат. %) и фосфора (4.4 ат. %).

Бинарные системы представляют собой комплексы донорно-акцепторного типа, в которых один из атомов хлора хлорметанов замещен трифенилфосфином с образованием связи P–C [26]. Образование бинарной системы ди-, три- и тетрахлорметанов с PPh_3 под действием низковольтных импульсных разрядов можно представить как S_n2 процесс (реакция (1)).



Таким образом, в бинарных системах добавки PPh_3 выполняют роль источника фосфорсодержащих декорирующих фрагментов. При этом PPh_3 вводится в реакцию в форме компонента комплексных систем с хлорметанами перед действием низковольтных разрядов (предразрядно).

При действии низковольтных импульсных разрядов на комплексы I в растворе соответствующих хлорметанов образуются супермолекулярные углеродные структуры типа вискерсов, сфер, ламелей. Атомный состав структур в локальных областях приведен в табл. 2–4. Хотя комплексы ди-, три- и тетрахлорметанов с PPh_3 близки по структуре, но образующиеся при действии разрядов структуры отличаются по морфологии, элементному и компонентному составу. Морфология структур сильно меняются при переходе от одного субстрата к другому (рис. 2, 4, 7).

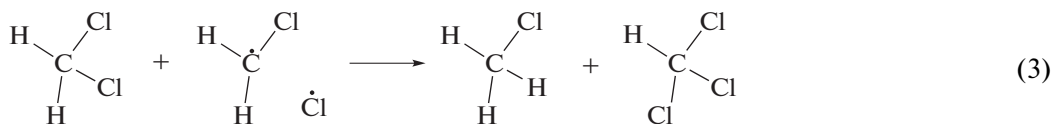
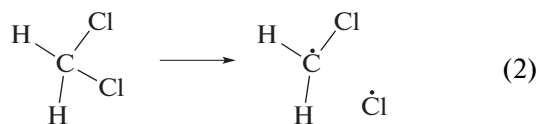
В спектре термической десорбции наноструктур, полученных в индуцированной низковольтными импульсными разрядами поликонденсации дихлорметана, предразрядно активированного PPh_3 , проявляется часть соединений, образование которых трудно прогнозировать. При этом внутри структур типа нанотрубок часто капсулируются компоненты в твердом, жидком и газообразном состояниях. Как показано в работах [31–33], происходит самоорганизация молекул и удерживание как простых, так и сложных веществ внутри нанотрубок и выстраивание их в цепочки (reapods), которые представляют собой структуры, состоящие из фуллеренов, капсулированных в нанотрубках.

Из спектра (табл. 5) видно, что дихлорметан при действии низковольтных разрядов трансформируется по нескольким маршрутам. В образовании трихлорметана молекула дихлорметана вовле-

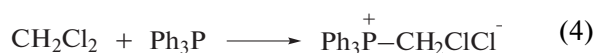
Таблица 4. Соотношение элементов в твердом продукте поликонденсации $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$, ат. %

Элемент	Номер спектра		
	13	14	15
C	100	86.9	100
Cl	–	8.7	–
P	–	4.4	–

кается в двух состояниях: триплетном и синглетном [26]. В триплетное состояние хлорметаны частично переходят при действии низковольтных разрядов по схеме 1 (реакция (2)). Рекомбинация дихлорметил и хлор радикала протекает безбарьерно (реакция (3))



Генерируемые хлорметильные радикалы вовлекаются в “сборку” наноструктур непосредственно на стадии релаксации или после дополнительной трансформации. Второй маршрут конверсии дихлорметана (реакция (4)) – участие в образовании трифенил(хлорметил)фосфония хлорида при действии электрических разрядов.



Проявляющийся в спектре хлороводород, удерживаемый при десорбции до температуры 400 К, по-видимому, в структурах связан в комплексный анион с трифенил(хлорметил)фосфония хлоридом (реакция (5)) [34, 35].



Трифенилфосфиноксид наиболее вероятно образуется после действия низковольтных импульсных разрядов в результате окисления PPh_3 атмосферным кислородом при высушивании твердой фазы. Образование ацетонафтена, осуществляется, наиболее вероятно, сборкой валентноненасыщенных активных частиц, генерируемых при действии низковольтных разрядов в жидкой среде.

Из сравнения спектров термической десорбции продуктов индуцированной низковольтными разрядами конденсации CHCl_3 (табл. 6) и

$\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ (табл. 7) прослеживается эффект PPh_3 , проявляющийся в изменении компонентного состава продуктов поликонденсации. PPh_3 драматически изменяет спектр термической десорбции наноструктур, получаемых при индуцировании низковольтными разрядами поликонденсации трихлорметана. Основными компонентами, появляющимися в спектре наноструктур поликонденсации трихлорметана, являются гексахлорэтан и гексахлорбензол. В спектре термодесорбции в небольших количествах появляются также гексахлорбутadiен и октахлорнафталин.

В спектре термической десорбции твердофазных продуктов поликонденсации системы $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ в качестве основных продуктов появляются трифенилфосфин, трифенилфосфиноксид и трифенилхлорметилфосфоний хлорид. В продуктах обнаруживается также хлороводород, который удерживается в твердых продуктах до температуры 850 К. Эта аномалия в поведении HCl , согласно работе [34], обусловлена связыванием HCl в комплексный анион (реакция (5)). Применение трифенилфосфина как активирующего компонента при превращении хлорметанов позволяет получать востребованные в производстве хлорсодержащие продукты, другие методы получения которых сложны [35].

Таблица 5. Состав продуктов поликонденсации $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$

T_{max}, K	Ион, m/z	Вещество
461	83	Трихлорметан
728	262	Трифенилфосфин
615	284	Перхлорбензол
		Гексахлорфульвен
749	183	Трифенил(хлорметил)фосфония хлорид
543	36	Хлористый водород
713	277	Оксид трифенилфосфина
891	153	Аценафтен

Таблица 6. Состав продуктов поликонденсации CHCl_3

T_{max}, K	Ион, m/z	Вещество
403	119	Гексахлорэтан
470	225	Гексахлорбутadiен
497	237	Гексахлорциклопентадиен
614	284	Гексахлорбензол
703	57	Бис(тридецил)фталат
785	404	Октахлорнафталин

Таблица 7. Состав продуктов поликонденсации $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$

T_{max}, K	Ион, m/z	Вещество
473	83	Трихлорметан
600	36	Хлористый водород
673	284	Перхлорбензол Гексахлорфульвен
757	262	Трифенилфосфин
993	277	Оксид трифенилфосфина
1073	108	Трифенил (хлорметил) фосфония хлорид

Таблица 8. Состав продуктов поликонденсации $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$

T_{max}, K	Ион, m/z	Вещество
492	146	1,2-дихлорбензол
554	180	1,2,3-трихлорбензол
561	250	Пентахлорбензол
593	284	Перхлорбензол Гексахлорфульвен
643		Гексахлорфульвен
799	277	Оксид трифенилфосфина
997	78	Бензол

В такой ситуации может нарушаться порядок проявления компонентов или их фрагментов при термодесорбционном анализе твердых структур. На основе полученных результатов можно качественно представить связь между фрагментами в твердофазной части продуктов и состав адсорбированных и капсулированных компонентов.

Химический аспект эффекта трифенилфосфина особенно четко прослеживается при анализе спектров термической десорбции наноструктур, получаемых при поликонденсации системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$ под действием электрических разрядов. Фенильные фрагменты выполняют роль доноров водорода для межмолекулярного элиминирования хлороводорода и акцептором атомов хлора, поставляемых тетрахлорметаном. Образование дихлор-, трихлор-, пентахлор- и гексахлорбензолов является наглядной иллюстрацией последовательного замещения атомов водорода ароматического ядра хлором. Генерируемые под действием низковольтных разрядов активные частицы углерода формируют наноструктуры, декорированные атомами хлора и частично фрагментами трифенилфосфина. При термической десорбции, декорирующий фрагмент трифенилфосфина, обладая высокой нуклеофугностью, подвергается фрагментации с образованием трифенилфосфина. Частично, как уже отмечено, трифенилфосфин получается при фрагментации декорирующих наноструктур фосфорсодержащих фрагментов. Проявляющийся в спектрах термической десорбции трифенилфосфин оксид при индуцированной разрядами поликонденсации всех изученных хлорметанов с добавкой PPh_3 получается окислением трифенилфосфина кислородом воздуха при сушке образцов.

Из спектров термической десорбции наноструктур (табл. 8), полученных при индуцированной разрядами поликонденсации бинарной системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$, наряду с HCl обнаружена другая аномалия, связанная с поведением бензола в

твердофазных продуктах. По физическим характеристикам бензол как низкокипящий компонент не должен присутствовать в твердофазных продуктах после сушки образцов при пробоподготовке. Остаточные количества бензола после сушки должны проявляться при температуре 350–400 К. В действительности при анализе бензол проявляется при температуре 997 К. Эта аномалия наиболее вероятно связана с нахождением бензола в капсулированном состоянии внутри нанотрубок. Молекулы бензола удерживаются в капсулах подобно кокосу (молоко внутри скорлупы) до температуры, при которой стенки или заглушки нанотрубок частично разрушаются и бензол диффундирует через эти дефекты [36, 37]. Возможна также самоорганизация молекул бензола внутри наноструктур, которая обуславливает изменения в физических свойствах бензола. Подобное явление, названное самоорганизацией молекул, недавно открыто для молекул воды [11–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что индуцированная низковольтными импульсными разрядами поликонденсация обеспечивает формирование наноструктур из хлорметанов. Форма образующихся структур изменяется в широких пределах в зависимости от содержания хлора в субстратах. Приведенные в работе результаты показывают также, что добавки трифенилфосфина не только предразрядно активируют субстраты, но и вносят принципиальные изменения в морфологию, элементный и компонентный состав твердофазных продуктов. Этот эффект PPh_3 особенно четко иллюстрируется результатами индуцированной трансформации чистых CHCl_3 и CCl_4 и их бинарных систем с трифенилфосфином. Чистый тетрахлорметан практически не реагирует при действии электриче-

ских разрядов. Конверсия бинарной системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$ при действии низковольтных разрядов за 20 мин достигает 71 мас. %.

Трихлорметан при индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации образует шарообразные структуры с иглами в форме кактусов диаметром 15–25 мкм, соединенные одиночными (диаметр 400–600 нм) и сплетенными (диаметр до 7 мкм) нитями. Бинарная система $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ в тех же условиях образует наноструктуры в форме ламелей. Из сравнения спектров термической десорбции твердофазных продуктов поликонденсации CHCl_3 и $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ видно, что в первом случае обнаруживаются только перхлорированные углеводороды с различным остовом (линейным, циклическим, ароматическим). При поликонденсации бинарной системы $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ в спектрах проявляются: CHCl_3 , C_6Cl_6 , трифенил(хлорметил)фосфония хлорид, а также HCl , который выделяется в температурном интервале 450–850 К. При анализе твердофазных продуктов поликонденсации систем $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$ методом термической десорбции также обнаруживается интенсивное выделение хлороводорода в интервале 360–800 К. Задержка появления HCl вызвана связыванием с Cl^- в комплексный анион HCl_2^- . При нагревании во время анализа продуктов поликонденсации систем $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PPh}_3$ и $\text{CHCl}_3 + \text{PPh}_3$ происходит медленное разложение комплекса трифенил(хлорметил)фосфония хлорида с твердым анионом HCl_2^- с образованием HCl [34].

В спектре термической десорбции твердофазного продукта поликонденсации системы $\text{CCl}_4 + \text{PPh}_3$ обнаружены аномалия, связанная с высокой температурой выхода (997 К) бензола. Наиболее вероятно эта аномалия связана с капсулированным состоянием бензола внутри наноструктур.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24008.

Часть работы, связанная с термическим анализом, была выполнена в рамках базовой части государственного задания (тема FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008).

В работе использовано оборудование УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. P. 666.
2. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.* // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 10451.
3. *Hersam M.C.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 387.
4. *Nanot S., Hároz E.H., Kim J.H., Hauge R.H., Kono J.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 4977.
5. *Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S.* // Phys. Rev. Lett. T. 2000. V. 84. P. 5552.
6. *Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly R.F., Ruoff R.S.* // Science. 2000. V. 287. P. 637.
7. *Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E.* // Nature. 1998. V. 396. P. 323.
8. *Loi M.A., Gao J., Cordella F., Blondeau P., Menna E., Bartova B., Hebert C., Lazar S., Botton G., Milko M., Ambrosch-Draxl C.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1635.
9. *Orellana W., Vasquez S.O.* // Phys. Rev. B. T. 2006. V. 74. 125419.
10. *Wang Y., Huang Y., Yang B., Liu R.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 276.
11. *Agrawal K.V., Shimizu S., Drahushuk L.W., Kilcoyne D., Strano M.S.* // Nat. Nanotechnol. 2017. V. 12. P. 267.
12. *Kurita T., Okada S., Oshiyama A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 205424.
13. *Agrawal B.K., Singh V., Pathak A., Srivastava R.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 195420.
14. *Liu H.Y., Zhang L.N., Yan M., Yu J.H.* // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 6437.
15. *Yao X.P., Li J., Kong L., Wang Y.* // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 1.
16. *Biju V.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 744.
17. *Fan W., Yung B., Huang P., Chen X.* // Chem. Rev. 2017. V. 17. P. 13566.
18. *Chen F., Cai W.* // Small. 2014. V. 10. P. 1887.
19. *Alshehri R., Ilyas A. M., Hasan A.* // J. Med. Chem. 2016. V. 59. P. 8149.
20. *Pooresmaeil M., Namazi H.* // Colloid Surf. B Biointerfaces. 2018. V. 172. P. 17.
21. *Biagiotti G., Lange V., Ligi C., Caporali S., Muniz-Miranda M., Flis A., Pietrusiewicz K.M., Ghini G., Brandi A., Cicchi S.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 485.
22. *Muleja A.A., Mbianda X.Y., Krause R.W., Pillay K.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 2741.
23. *Muleja A.A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2008. V. 25. P. 20032.
24. *Marklund A., Andersson B., Haglund P.* // Chemosphere. 2003. V. 53. 1137e1146.
25. *Klopman G.* Chemical Reactivity and Reaction Paths. M.: Wiley, 1974.
26. *Bodrikov I.V., Titov E.Y., Subbotin A.Y., Grinvald I.I., Titov D.Y., Razov E.N.* // Plasma Process Polym. 2020. V. 17. e1900247.
27. *Bodrikov I.V., Titov E.Y., Grinvald I.I., Titov D.Y., Kurskii Y.A., Razov E.N.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 1. P. 72.
28. *Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Titov E.Yu., Titov D.Yu., Kurskii Yu.A., Gazizulin R.R.* // Plasma Process. Polym. 2018. V. 15. e1800094.
29. *Titov E.Y., Titov D.Y., Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Kurskii Y.A., Gazizulin R.R.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 512.

30. Kovács T., Turányi T., Föglein K., Szépvölgyi J. // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. P. 109.
31. Cao J., Wang Y., Chai J., Shi J. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 160. P. 403.
32. Smith B.W., Luzzi D.E. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 321. P. 169.
33. Shiraishi M., Takenobu T., Yamada A., Ata M., Kataura H. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 358. P. 213.
34. Nikitin K., Muller-Bunz H., Muldoon J., Gilheany D.G. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 4794.
35. Vetter A.C., Nikitin K., Gilheany D.G. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 5843.
36. Wang Z. // J. Phys. Chem. 2020. V. 124. P. 3851.
37. Heo S., Sinnott S.B. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. 064307.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭНАНТИОМЕРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВ ДИКАРБОРАНИЛОВ© 2022 г. Г. В. Лукова^а, *, А. А. Милов^б^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия^бЮжный научный центр Российской Академии наук, проспект Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119322010089

Металлоценовые комплексы подгруппы титана являются основными компонентами катализаторов многих органических реакций (как, например, полимеризации непредельных углеводородов [1]) и активации малых молекул, обладают самыми редкими и наименее изученными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) [2–10], в том числе уникальными флуоресцентными ³ПЗЛМ [3–10].

В самое последнее время нами получен и систематически проанализирован [11] большой набор данных расчетов геометрии d^0 металлоценового комплекса на примере титаноцена дикарборанила $Ti(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ (Cp – циклопентадиенил) и продемонстрировано хорошее соответствие большинства рассчитанных структурных данных с имеющимися кристаллографическими [12].

В настоящей работе впервые смоделированы фотофизические и структурные характеристики энантиомеров d^0 -металлоценов на примере триады структурно сложных комплексов подгруппы титана с карборанильными σ -лигандами, имеющих $C(CH_3)_2$ мостики между лигандами π - и σ -типа: $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ ($M = Ti, Zr$ и Hf (рис. 1а)). На примере $Hf(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ впервые оценены изменения структуры и дипольный момент металлокомплекса при переходе из основного состояния в ¹ПЗЛМ. Обнаружено, что одностадийная энантиомеризация между противоположными энантиомерами $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ не осуществляется в термических условиях.

Кристаллографически описан только один из двух энантиомеров в случае каждого из комплексов $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ [12], при этом ошибочно указывалось, что их РСА характеристики соответствуют точечной группе симметрии

C_2 ; в действительности – C_1 . Существование зеркальных стереоизомеров для группы металлоцен дикарборанилов экспериментально не подтверждено. По данным наших DFT и HF расчетов (с использованием Gaussian 16 [13]), в случае изоструктурной триады парам энантиомеров $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ соответствуют достаточно глубокие локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Кроме того, обнаружено, что конформационные переходы (малые структурные изменения с изменением точечной группы симметрии, например: $C_1 \leftrightarrow C_2$) в $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ протекают практически безбарьерно и приводят к значимым изменению электрического дипольного момента: $\Delta\mu = 0.1–0.2$ Дебай и сдвигам полос ПЗЛМ в спектрах возбуждения (поглощения) на несколько нанометров (рассчитано набором TDDFT методов с хорошим совпадением с экспериментом, пример моделирования на рис. 1б), что, в общем случае, объясняет природу уширения полос в электронных спектрах клиноэндвичевых комплексов. О подобной чувствительности положения и формы полос электронных спектров к очень слабым конформационным изменениям металлоокомплексных хромофоров в литературе ранее не сообщалось. Отметим, что особенностью этого класса молекул являются очень малые сольватохромные сдвиги полос ПЗЛМ в спектрах [9, 10].

На примере гафноцена $Hf(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ впервые оценены (B3LYP/CEP-121G) изменения геометрии металлокомплекса при переходе из основного в ¹ПЗЛМ состояние. Обнаружено, что в гафноцене в состоянии S_1 по сравнению с S_0 на $\sim 7^\circ$ сужаются двугранный угол $Cr(\text{центроид})-Hf-Cr'(\text{центроид})$ и угол между σ -связями Hf –карборанил, сдвиги

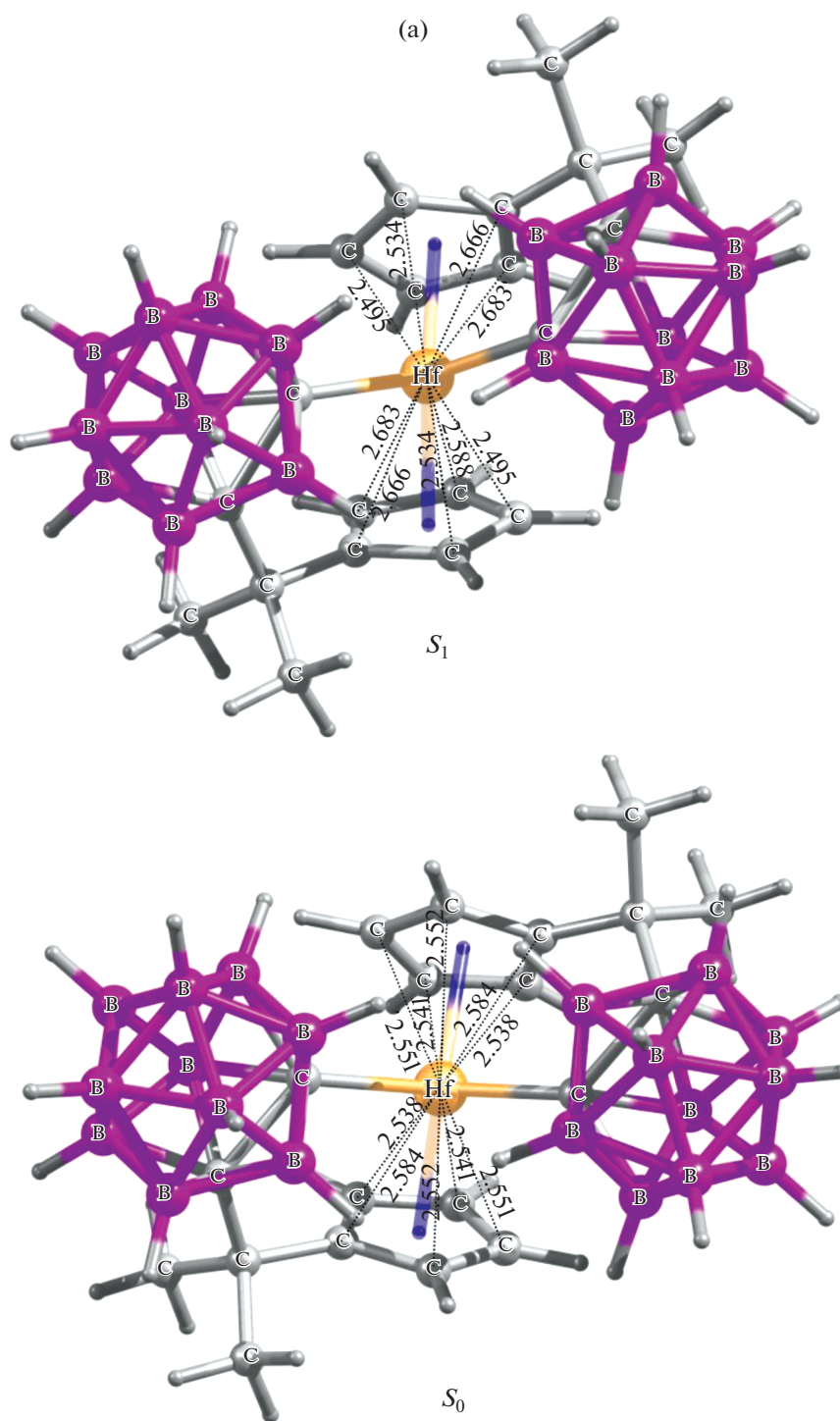


Рис. 1. Оптимизированная структура гафноцена (симметрия C_1) в S_0 и S_1 состояниях (B3LYP/CEP-121G) (а) и спектр его электронного возбуждения ПЗЛМ в газовой фазе (TDDFT/TPSSH/SDD) (б).

чевый остов становится еще более скошенным, расстояния Hf–Ср(центроид) удлиняются на $\sim 0.04 \text{ \AA}$, но длины σ -связей Hf–карборанил не меняются (рис. 1). В состоянии S_1 ослабляется координация устойчивых Ср-лигандов (“лигандов-зрителей” [1]), таким образом, π -связи активиру-

ются. Дипольный момент гафноцена в состоянии S_1 возрастает ($\Delta\mu > 0.5 \text{ Д}$), что подтверждает образование возбужденного состояния с переносом заряда.

Ранее на примере мостичного цирконоцена дихлорида [5–7] мы показали, что фотоизомери-

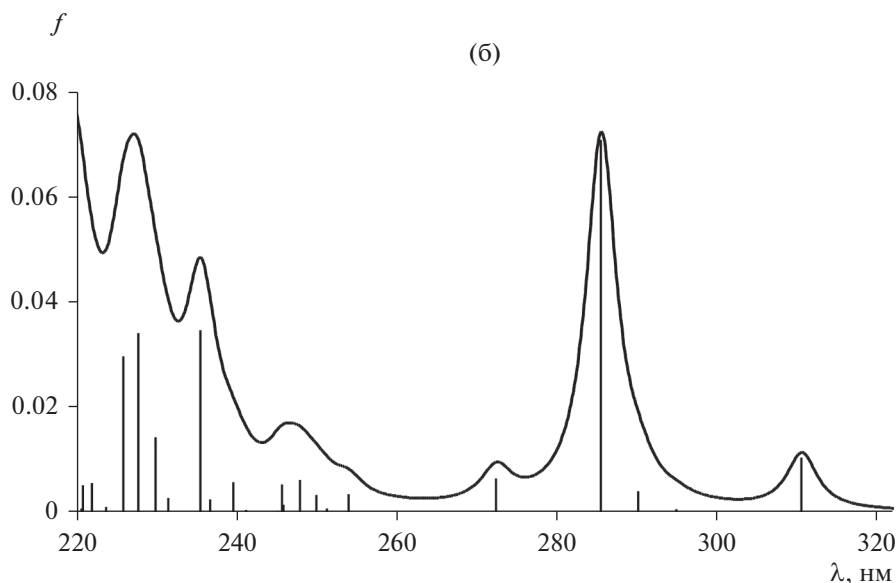


Рис. 1. Окончание.

зация *рац*-форма \rightleftharpoons *мезо*-форма d^0 -металлоцена осуществляется из короткоживущего состояния 1 ПЗЛМ (редкий случай установления мультиплетности фотохимически активного состояния) [6]. О реализации термически активированной энантиомеризации комплексов 4 группы, в общем случае d^0 -металлоценов – сообщений не было. Хотя лабильность обмена металл–лиганд часто вызывает энантиомеризацию, данные наших DFT-расчетов (B3LYP/CEP-121G, B3LYP/LANL2DZ, M06/LANL2DZ) не подтверждают возможность протекания одностадийной энантиомеризации между противоположными энантиомерами структурно жестких комплексов $M(\eta^5:\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{C}_5\text{H}_9)_2$ в термических условиях. С целью сравнения мы изучили возможность энантиомеризации родственных мостичных d^0 -металлоценов дихлоридов $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$ и $\text{Et} = (\text{CH}_2)_2$), близких по структуре к цирконоцену дихлориду из [5–7], (использованы функционалы: TPSSH, PBE0, B3LYP, CAM-B3LYP и M06-2X – и базисы: LANL2DZ, CEP-121G, SDD и 6-31G* (для Ti); все оптимизированные структуры соответствовали стационарным точкам на ППЭ). Обнаружено, что тепловая энантиомеризация $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ протекает с низким энергетическим барьером в газовой фазе: $E_a < 5$ ккал/моль. Примечательно, что энантиомеризация $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ осуществляется в термических условиях не за счет разрыва металлоценового остова, а благодаря скручивающему движению этиленового мостика и одновременным маятниковым движениям двух π -лигандов Cr и двух σ -лигандов Cl относительно d^0 -металла.

Примечательно, что для перехода от точки минимума, соответствующей одному энантиомеру, к точке минимума, соответствующей другому энантиомеру, система должна преодолеть последовательно два несимметричных переходных состояния и связывающую их седловую точку второго порядка, как в [14].

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием 0089-2019-0003 (№ госрегистрации АААА-А19-119070790003-7), госзаданием ЮНЦ РАН 01201354239 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization*, Ed. Alt H.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 1–2.
2. Loukova G.V. // “Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties”. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N.Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
3. Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
4. Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
5. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Зенчук Е.В. // *Коорд. химия.* 2005. С. 319.
6. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Зенчук Е.В. // *Доклады АН.* 2006. Т. 410. С. 495.
7. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
8. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 43. P. 10928.

9. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 6.
10. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17822.
11. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. С. 218.
12. Shin C.H., Han Y., Lee M.H., Do Y. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1623 (и цитир. ссылки).
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
14. Миняев Р.М., Гетманский И.В., Квант В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1700.