Том 503, 2022

химия

Полимеризация 2-(перфторгексилэтил)метакрилата в СК СО ₂ в присутствии 2-циано-2-пропилдитиобензоата	
К. Е. Чекуров, А. И. Барабанова, И. В. Благодатских, О. В. Вышиванная, А. В. Муранов, А. С. Перегудов, А. Р. Хохлов	3
Структура и биологические свойства 2-фенилгидразоновых производных тиазолопиримидинов	
А. С. Агарков, Э. Р. Габитова, Ф. Б. Галиева, А. С. Овсянников, А. Д. Волошина, А. К. Ширяев, И. А. Литвинов, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин	9
Люминесценция ионов тербия в водных растворах сополимеров стиролсульфоната натрия с 4-метакрилоиламидосалициловой кислотой	
Т. Н. Некрасова, Н. А. Нестерова, А. И. Фишер, И. И. Гаврилова, А. П. Катасонова, Е. Ф. Панарин	16
Органические полирадикалы на основе аценов. Компьютерное моделирование	
А. Г. Стариков, М. Г. Чегерев, А. А. Старикова, В. И. Минкин	21
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Свойства растворов амфифильных диблок- и статистических сополимеров 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата и покрытий на их основе	

И. В. Благодатских, О. В. Вышиванная, К. Е. Чекуров, А. И. Барабанова, А. Р. Хохлов
Синтез и гидродинамическое поведение макромолекул полиметакрилоиламиногалактозы
О. Н. Журавская, О. А. Доммес, О. В. Окатова, Е. Ф. Панарин, Г. М. Павлов
Трансформации имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием гамма-излучения ⁶⁰Co *Н. П. Тарасова, А. А. Занин, Е. Г. Кривобородов*Ионный и фазовый составы порошкообразного феррограната Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂, полученного методом сжигания геля

44

Ю. А. Тетерин, М. Н. Смирнова, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, М. А. Копьева, Г. Е. Никифорова, В. А. Кецко

CONTENTS

_

_

Том 503, 2022

CHEMISTRY

Polymerization of 2-(Perfluorohexylethyl) methacrylate in the Presence of 2-Cyan-2-propyl-dithiobenzoate in Supercritical $\rm CO_2$	
K. E. Chekurov, A. I. Barabanova, I. V. Blagodatskikh, O. V. Vyshivannaya, A. V. Muranov, A. S. Peregudov, and A. R. Khokhlov	3
Structure and Biological Properties of 2-Phynylhydrazone Derivatives of Thiazolopyrimidines	
A. S. Agarkov, E. R. Gabitova, F. B. Galieva, A. S. Ovsyannikov, A. D. Voloshina, A. K. Shiryaev, I. A. Litvinov, S. E. Solovieva, and I. S. Antipin	9
Liminescence of Terbium Ions in Aqueous Solutions of Sodium Styrene Sulfonate Copolymers with 4-Methacrylamidosalicylic Acid	
T. N. Nekrasova, N. A. Nesterova, A. I. Fischer, I. I. Gavrilova, A. P. Katasonova, and E. F. Panarin	16
Organic Polyradicals Based on Acenes. Computational Modeling	
A. G. Starikov, M. G. Chegerev, A. A. Starikova, and V. I. Minkin	21

PHYSICAL CHEMISTRY

Properties of Solutions of Amphiphilic Diblock and Random Copolymers of 2-(Perfluorohexylethyl)methacrylate and 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Coatings Based on Them	
I. V. Blagodatskikh, O. V. Vyshivannaya, K. E. Chekurov, A. I. Barabanova, and A. R. Khokhlov	27
Synthesis and Hydrodynamic Behavior of Polymethacryloylaminogalactose Macromolecules	
O. N. Zhuravskaya, O. A. Dommes, O. V. Okatova, E. F. Panarin, and G. M. Pavlov	34
Transformations of Imidazolium Ionic Liquids under the Influence of ⁶⁰ Co Gamma Radiation	
N. P. Tarasova, A. A. Zanin, and E. G. Krivoborodov	38
Ionic and Phase Compositions of $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ Ferrogranate Obtained by Gel Combusiton	
Yu. A. Teterin, M. N. Smirnova, K. I. Maslakov, A. Yu. Teterin, M. A. Kop'eva, G. E. Nikiforova, and V. A. Ketsko	44

УДК 541.11

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА В СК СО₂ В ПРИСУТСТВИИ 2-ЦИАНО-2-ПРОПИЛДИТИОБЕНЗОАТА

© 2022 г. К. Е. Чекуров¹, А. И. Барабанова^{1,*}, И. В. Благодатских¹, О. В. Вышиванная¹, А. В. Муранов¹, А. С. Перегудов¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 20.12.2021 г. После доработки 07.02.2022 г. Принято к публикации 05.03.2022 г.

Впервые изучена радикальная полимеризация 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ФГЭМА), инициированная динитрилом азобисизомасляной кислоты, в присутствии коммерчески доступного агента передачи цепи 2-циано-2-пропилдитиобензоата в трифтортолуоле (ТФТ) и в среде сверхкритического диоксида углерода (СК СО₂). Найдены условия, при которых полимеризация ФГЭМА в ТФТ или в СК СО₂ протекает в гомогенных условиях как процесс с обратимой передачей цепи по механизму присоединения—фрагментации.

Ключевые слова: 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, ОПЦ-полимеризация, СК СО₂ **DOI:** 10.31857/S2686953522020042

Фторсодержащие полимеры, благодаря своим уникальным свойствам (термостойкость, коррозионная стойкость, высокая инертность к агрессивным средам и к УФ-излучению, низкий коэффициент трения и пр.), активно используются для создания новых высокотехнологичных материалов, таких как функциональные мембраны. медицинские материалы, омнифобные покрытия, биосенсоры и др. [1-6]. Однако существенным препятствием для синтеза фторполимеров является их низкая растворимость в большинстве органических растворителей, за исключением токсичных и запрещенных для применения в промышленном производстве хлор- и фторуглеводородов (ХФУ). Одним из решений данной проблемы является использование для синтеза фторполимеров вместо ХФУ – экологически чистых сверхкритических сред, среди которых наиболее предпочтительным является дешевый, негорючий, нетоксичный и не требующий регенерации сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂) [7, 8]. Впервые о синтезе фторполимеров радикальной полимеризацией в растворе СК СО₂ сообщили ДеСимоне и соавт. [9-12]. Однако для

создания современных материалов с требуемыми свойствами нужны фторсодержащие полимеры с различной топологией (блок-сополимеры, графтсополимеры, звездообразные сополимеры и др.) и с определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Для направленного синтеза таких полимеров в настоящее время применяются методы радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией [12-15] и, в частности, радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) [13, 14]. Об успешном синтезе (со)полимеров на основе фторметакрилатов с помощью ОПЦ-полимеризации сообщается в работах [16-22]. Ли и соавт. осуществили синтез фторсодержащих диблок-сополимеров (ДС) на основе 2,2,2-трифторэтилметакрилата и метилметакрилата с использованием кумилдитиобензоата (КТБ) в качестве ОПЦ-агента [16]. Хьюо и соавт. [17] получили амфифильные тройные сополимеры полимеризацией 2-диэтиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), бензилметакрилата (БМА) и перфтороктилэтилметакрилата в 4-циано-4-[(тиобензоил)-сульфаприсутствии нил]пентановой кислоты (ЦПДТБ). В другой работе тех же авторов [18] сообщается о получении тройных блок-сополимеров ДМАЭМА с БМА и 2-(перфторгексилэтил)метакрилатом (ФГЭМА) полимеризацией в присутствии ЦПДТБ. Ванг и соавт. [19] синтезировали ДС на основе перфторгептилметилметакрилата и 4-гидроксифенола в гексафторизопропаноле с 2-циано-2-пропил-дитиобензоатом (ЦПТБ) в качестве ОПЦ-агента.

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119234 Москва, Россия

^{*}E-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru



Рис. 1. Схема ОПЦ-полимеризации ПФГЭМА.

Полученные сополимеры с объемной долей звеньев 4-гидроксифенола f = 0.4 - 0.69 имели среднечисловую молекулярную массу $M_n = 2.2 - 9.5$ кДа и индекс полидисперсности $M_w/M_n = 1.08 - 1.12$. Детальное исследование ОПЦ-полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата в присутствии различных ОПЦ-агентов, выполненное Григорьевой и соавт. [20], показало, что реакция механизму ОПЦ-полимерипротекает по зации при добавлении 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) и 4-циано-4-[(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил]пентановой кислоты (ЦДТПА), причем значения констант передачи цепи С_п для этих ОПЦ-агентов не очень высоки и составляют $C_n = 1.6$ для ЦПДТ и $C_{\Pi} = 3.2$ для ЦДТПА. В работе [21] сообщается об исследовании кинетики ОПЦ-полимеризации пентафторфенилметакрилата в присутствии двух ОПЦ-агентов: ЦПДТБ и КТБ в диоксане. Показано, что в обоих случаях величины M_n полимеров растут с конверсией мономера (вплоть до q == 75% для КТБ и до q = 45% для ЦПДТБ), а полученные полимеры характеризуются низкими значениями индекса полидисперсности ($M_w/M_n < 1.3$ для КТБ и <1.15 для ЦПДТБ), что указывает на контролируемый характер полимеризации. Муа и соавт. исследовали ОПЦ-полимеризацию гексафторбутилметакрилата (ГкФБМА) и получили ДС ГкФБМА с поли(пропиленгликоль)акрилатом (ПГА) в присутствии ЦПТБ в трифтортолуоле (ТФТ) [22]. Насколько нам известно, исследования ОПЦ-полимеризации фтормономеров в среде СК СО₂ ограничены пока исследованием ОПЦ-полимеризации фторированных метакрилатов в присутствии некоммерческого агента передачи цепи (ОПЦ-агент) S,S-дипентафторбензилтритиокарбоната [23].

В настоящей работе мы впервые изучили ОПЦ-полимеризацию ФГЭМА в СК СО₂ в присутствии коммерчески доступного ОПЦ-агента – ЦПТБ (рис. 1). Полимеризацию проводили при концентрациях ФГЭМА = 0.5 и 1 моль π^{-1} в присутствии инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) ([ДАК] = 1.85×10^{-3} моль π^{-1}) в СК СО₂ при 60°С и давлении P = 33 МПа в присутствии ЦПТБ и мольном соотношении [ЦПТБ]/[ДАК] = 1–4. Для сравнения эффективности ЦПТБ при полимеризации ФГЭМА в СК СО₂ проводилась полимеризация ФГЭМА в растворе ТФТ при 60°С ([ФГЭМА] = 1 моль π^{-1} , [ДАК] = 4 × 10⁻³ моль π^{-1} , [ЦПТБ]/[ДАК] = 2.5) (табл. 1).

Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1. Конверсию ФГЭМА q определяли гравиметрически. $M_n^{\text{теор}}$ полимера рассчитывали по уравнению (1):

$$M_n^{\text{reop}} = M_{\Pi \Pi \Pi \overline{D}} + \frac{q \left[\Phi \Gamma \Im M A \right]_0 M_{\Phi \Gamma \Im M A}}{\left[\Pi \Pi \overline{D} \right]_0}, \quad (1)$$

где $M_{\Pi \Pi T \overline{b}}$ и $M_{\Phi \Gamma \Im M \overline{A}}$ — молекулярные массы ЦПТБ и $\Phi \Gamma \Im M \overline{A}$ соответственно, [ЦПТБ]₀ и [$\Phi \Gamma \Im M \overline{A}$]₀ — исходные концентрации ЦПТБ и мономера, q — конверсия мономера.

Полимеризация ФГЭМА как в СК СО₂, так и в ТФТ протекала в гомогенных условиях. Области растворимости ПФГЭМА в СО2 оценивали путем определения точек помутнения в реакторе высокого давления переменного объема с прозрачными сапфировыми смотровыми окнами производства Sitec. Масса полимера составляла 0.5% от массы СО₂. Точки помутнения при заданной температуре регистрировались визуально, когда при медленном снижении давления со скоростью 0.05 МПа с⁻¹ раствор из-за фазового разделения становился мутным. Фазовая диаграмма растворимости системы ПФГЭМА-СК СО₂ приведена на рис. 2. Для оценки растворимости ПФГЭМА в СК СО₂ выбрали образец Т4, который имеет наиболее высокую молекулярную массу в серии полимеров, полученных в ТФТ. Хорошую растворимость гомополимеров перфторалкил(мет)акрилатов в СК СО₂ также наблюдали в работах [9, 24].

Полученные полимеры были охарактеризованы методами спектроскопии ¹Н ЯМР и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Образец	[ФГЭМА],	ШПТБІ/ПАКІ	Время ч	a %		$M_n \times 10^{-3}$		M/M.
ΠΦΓЭΜΑ	моль л ⁻¹		Бремя, т	9,70	Teop.	ЯМР	ГПХ	w/n
T1	1.0	2.5	4	26	11.5	16.6	20.9	1.22
T2	1.0	2.5	5	42	18.4	23.2	26.0	1.19
Т3	1.0	2.5	7	54	23.6	28.1	29.1	1.18
T4	1.0	2.5	8	62	27.0	29.4	30.3	1.17
CK1	0.5	2	48	28	16.6	27.3	32.2	1.18
CK2	1.0	2	36	23	26.9	32.7	42.3	1.2
CK3	1.0	2	42	33	38.8	44.6	53.2	1.22
CK4	1.0	2	48	40	47.0	50.5	54.0	1.22
CK5	1.0	1	48	37	86.7	78.1	79.3	1.25
CK6	1.0	4	48	39	23.0	27.5	32.2	1.17

Таблица 1. Условия полимеризации ФГЭМА в ТФТ и в СК СО₂ и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. В шифре для ПФГЭМА буквы "Т" и "СК" обозначают растворитель, в котором проводили полимеризацию мономера, – ТФТ и СК СО₂ соответственно

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на спектрометре AvanceTM 600 (Вгикег, Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала C_6H_6 в C_6D_6 (7.27 м. д.) и пересчитаны в шкалу ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м. д.

На рис. 3 показан спектр ¹Н ЯМР ПФГЭМА (Т4). Сигналы с химическими сдвигами при 4.40 и 2.59 м. д. относятся к –СН₂-группам в боковой цепи. Кроме того, в спектре синтезированного полимера можно наблюдать уширенные сигналы от пяти фенильных протонов: два орто-протона (8.01 м. д.), один пара-протон (7.58 м. д.) и два мета-протона (7.42 м. д.), относящихся к стабилизирующей концевой дитиобензоатной группе ЦПТБ. Сигнал при 1.97 м. д., относящийся к шести метильным протонам –СН₃ уходящей группы ОПЦ-агента, перекрывается уширенным сигналом протонов основной полимерной цепи в ПФГЭМА и поэтому отдельно не обнаруживается. Появление сигналов фенильных протонов дитиобензоатной группы указывает на включение фрагментов ЦПТБ в цепи ПФГЭМА. Этот вывод подтверждается также тем, что все синтезированные ПФГЭМА были окрашены в розовый цвет, характерный для ЦПТБ.

 $M_n^{\rm ЯМР}$ определяли из соотношения интегральных интенсивностей сигналов –CH₂-группы в боковой цепи при 4.40 м. д. и сигналов *орто*-протонов фенильной группы ЦПТБ при 8.01 м. д. в спектрах ¹Н ЯМР ПФГЭМА (рис. 3), используя уравнение (2):

$$M_n^{\text{MMP}} = \frac{H_C M_{\Phi\Gamma\Im\text{MA}}}{H_F},$$
 (2)

где $H_{\rm C}$ и $H_{\rm F}$ – интегральные интенсивности сигналов – CH₂-группы боковой цепи ПФГЭМА и сигналов *орто*-протонов фенильной группы ЦПТБ соответственно, $M_{\Phi \Gamma \Im MA}$ – молекулярная масса ФГЭМА. При этом предполагали, что все полимерные цепи содержат концевые фенильные группы ОПЦ-агента.

На рис. 4а показаны кривые молекулярномассового распределения (ММР) продуктов полимеризации ФГЭМА в ТФТ и в СК СО₂.

Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором и колонкой PLgelMiniMix-C и предколонкой PLmixC, в качестве элюента использована смесь $T\Phi T : \mathcal{J}M\Phi A$ (9 : 1 по объему), скорость потока 0.3 мл м⁻¹, температура 25°C, калибровка по полистирольным стандартам (ПС).



Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси СК СО₂ и ПФГЭМА (**T4**). Область I – гомогенный раствор, область II – двухфазная система.



Рис. 3. ¹Н ЯМР спектр ПФГЭМА (**Т4**) с C_6D_6 в качестве внешнего стандарта.



Рис. 4. Изменение кривых MMP с ростом конверсии $\Phi\Gamma$ ЭМА при синтезе в T Φ T (a) и в CK CO₂ (б).

Независимо от природы растворителя для обеих изученных систем кривые ММР являются унимодальными, а средние молекулярные массы (*MM*) растут с увеличением конверсии мономера (*q*) (табл. 1, рис. 5). Индексы полидисперсности M_w/M_n продуктов полимеризации ФГЭМА в ТФТ и СК СО₂ составляют величину порядка 1.20 (табл. 1), что характерно для продуктов радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией [12]. Незначительное снижение M_w/M_n с 1.22 до 1.17 с ростом конверсии от 26 до 62% в среде ТФТ близко к погрешности эксперимента, однако согласуется с тенденцией, характерной для контролируемой радикальной полимеризации.

Значения $M_n^{\text{ЯМР}}$ и $M_n^{\text{ГПХ}}$ хотя и растут непрерывно с конверсией мономера, но превышают теоретические величины, рассчитанные по (1)

(рис. 5, табл. 1), что может быть обусловлено тем, что исходный ЦПТБ довольно медленно расходуется при полимеризации ФГЭМА как в ТФТ, так и в СК СО₂. Как видно из рис. 5, исчерпание ЦПТБ при полимеризации в СК СО₂ происходит быстрее (при $q \approx 40\%$), чем при полимеризации в ТФТ (при $q \approx 60\%$). Более высокая активность ЦПТБ в СК СО₂ может быть связана с повышенной эффективностью инициирования при распаде ДАК в СК СО₂ [9]. Экспериментальные значения M_n , определенные методом ГПХ относитель-

но ПС, несколько превышают значения $M_n^{\rm ЯМР}$, что, вероятно, связано с различием в гидродинамических объемах между ПС и ПФГЭМА в использованном растворителе. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе Жирар и соавт. [25] при исследовании полимеризации винилиденфтори-



7



Рис. 5. Зависимости $M_n^{\text{теор}}(I)$, $M_n^{\text{ГПХ}}(2)$, $M_n^{\text{ЯМР}}(3)$ и $M_w/M_n(4)$ с ростом конверсии ФГЭМА при синтезе в ТФТ (а) и в СК СО₂ (б).

да в 1,1,1,3,3-пентафторбутане в присутствии *о*-этилдитиокарбоната метилового эфира 2-меркаптопропионовой кислоты.

Из рис. 6 видно, что зависимость экспериментальных значений $M_n^{\Gamma\Pi X}$ и M_n^{SMP} для ПФГЭМА от отношения [ФГЭМА]/[ЦПТБ] при примерно одинаковой конверсии является линейной (коэффициент корреляции 0.95), как и прогнозируется теоретически в соответствии с (1).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полимеризация $\Phi \Gamma \Im MA$ с ЦПТБ в качестве ОПЦ-агента в СК CO₂ протекает в гомогенных условиях по механизму ОПЦ-полимеризации. Сравнение молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных при похожих условиях ОПЦ-полимери-



Рис 6. Зависимость $M_n^{\text{теор}}(1)$, $M_n^{\Gamma\Pi X}(2)$ и $M_n^{\text{ЯМР}}(3)$ от мольного отношения [ФГЭМА]/[ЦПТБ] для полимеризации ФГЭМА в СК СО₂; $q \approx 40\%$, [ДАК] = 1.0×10^{-2} моль π^{-1} , $T = 60^{\circ}$ С.

зацией $\Phi \Gamma \Im MA$ в СК СО₂ и в Т Φ Т, показало, что эффективность ЦПТБ в СК СО₂ выше его эффективности при проведении реакции в Т Φ Т, что делает использование экологически чистого заменителя фторуглеводородов в процессах получения фторсодержащих полимеров, протекающих по механизму ОПЦ-полимеризации, более предпочтительным не только с точки зрения соответствия принципам "зеленой химии".

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01359-П). Полученные соединения были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mitra D., Kang E.-T., Neoh K.G. // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. P. 2233–2263. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00125
- Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. Article 49714. https://doi.org/10.1002/app.49714
- Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 33–36. https://doi.org/10.1134/S0012500819020010
- Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // J. Supercrit. Fluids. 2018.V. 133. № 1. P. 30–37. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.020

- 5. *Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 4. P. 387–405. https://doi.org/10.1070/RCR4861
- Melnikov P.V., Aleksandrovskaya A.Yu., Safonov A.V., Popova N.M., Spitsin B.V., Naumova A.O., Zaitsev N.K. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 453–455. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.015
- Arita T., Beuermann S., Buback M., Vana P. // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 283–293. https://doi.org/10.1002/mame.200400274
- Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Shalygin A.S. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1337–1427. https://doi.org/10.1070/RCR4932
- DeSimone J., Guan M.Z., Elsbernd C.S. // Science. 1992. V. 257. P. 945–947. https://doi.org/10.1126/science.257.5072.945
- Combes J.R., Guan Z., DeSimone J.M. // Macromolecules.1994. V. 27. P. 865–867. https://doi.org/10.1021/ma00081a036
- Du L., Kelly J.Y., Roberts G.W., DeSimone J.M. // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 47. P. 447–457. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.011
- Jenkins A.D., Jones R.G., Moad G. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 82. P. 483–491. https://doi.org/10.1351/PAC-REP-08-04-03
- Wang X., Shen L., An Z. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 83. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.05.003

- Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. P. 985–1076. https://doi.org/10.1071/CH12295
- Grishin D.F, Grishin I.D. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 2. P. 231–264. https://doi.org/10.1070/RCR4964
- 16. Li G., Xu A., Geng B., Yang S., Wu G., Zhang S. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 165. P. 132–137. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.029
- Huo M., Zeng M., Li D., Liu L., Wei Y., Yuan J. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8212–8220. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01629
- Huo M., Zhang Y., M. Zeng M., Liu L., Wei Y., Yuan J. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8192–8201. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01437
- Wang C., Li X., Deng H. // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 4. P. 368–373. https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00178
- Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S. // J. Fluor. Chem. 2020. V. 232. Article 109484. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109484
- 21. *Eberhardt M., Théato P. //* Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. № 18. P. 1488–1493. https://doi.org/10.1002/marc.200500390
- Mya K.Y., Lin E.M.J., Gudipati C.S., Gose H.B.A.S., He C. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 28. P. 9128– 9134. https://doi.org/10.1021/jp102919t
- Chen J.G., Feng X., Wang M.X., Shen S.K., Li Y., Wang W., Liu Z.T., Liu Z.W., Jiang J.Q., Lu J. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2015. V. 54. P. 825–834. https://doi.org/10.1002/pola.27919
- 24. Mawson S., Johnston K.P., Combes J.R., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3182–3191. https://doi.org/10.1021/ma00113a021
- Girard E., Marty J.-D., Ameduri B., Destarac M. // ACS MacroLett. 2012. V. 1. P. 270–274. https://doi.org/10.1021/mz2001143

POLYMERIZATION OF 2-(PERFLUOROHEXYLETHYL)METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF 2-CYAN-2-PROPYLDITHIOBENZOATE IN SUPERCRITICAL CO₂

K. E. Chekurov^{*a*}, A. I. Barabanova^{*b*,#}, I. V. Blagodatskikh^{*a*}, O. V. Vyshivannaya^{*a*}, A. V. Muranov^{*a*}, A. S. Peregudov^{*a*}, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{*a*,*b*}

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation ^b Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru

Radical polymerization of 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate (FHEMA) initiated by azobisisobutyronitrile, in the presence of a commercially available chain transfer agent 2-cyano-2-propyldithiobenzoate, both in trifluorotoluene (TFT) and in supercritical carbon dioxide (sc CO_2) has been studied for the first time. Reaction conditions were found under which the polymerization of FGEMA in TFT or in the sc CO_2 proceeds under homogeneous conditions as a process with reversible chain transfer *via* the addition-fragmentation mechanism.

Keywords: 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate, RAFT-polymerization, sc CO2

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 503 2022

УДК 547.574.3 + 547.859+547.789.6

СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-ФЕНИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ

© 2022 г. А. С. Агарков^{1,*}, Э. Р. Габитова², Ф. Б. Галиева¹, А. С. Овсянников¹, А. Д. Волошина¹, А. К. Ширяев³, И. А. Литвинов¹, С. Е. Соловьева¹, член-корреспондент РАН И. С. Антипин¹

Поступило 09.02.2022 г. После доработки 11.03.2022 г. Принято к публикации 21.03.2022 г.

Синтезирован ряд 2-фенилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов и проведено исследование их структуры и биологической активности. Структура полученных соединений подтверждена данными ¹H и ¹³С ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что для синтезированных производных характерна гидразонная форма, а также Z-конфигурация относительно C=N-связи. Показана низкая цитотоксичность синтезированных соединений в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий.

Ключевые слова: тиазоло[3,2-*a*]пиримидины, 2-фенилгидразоны тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, азогидразонная таутомерия, Е- и Z-изомерия, рентгеноструктурный анализ, цитотоксичность, биоактивность

DOI: 10.31857/S2686953522020029

Тиазоло[3,2-а]пиримидины являются перспективными структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1–3]. Строение этих гетероциклов напоминает пурин, что может быть использовано в конструировании структур, активно связывающихся с биологическими мишенями. В литературе известны гидразоновые производные как гетероциклической, так и алициклической природы, проявляющие бактериостатическую активность, а также противотуберкулезное, жаропонижающее, обезболивающее и противоопухолевое действие [4]. В связи с этим представляет интерес изучение структуры и биологических свойств производных, включающих как тиазолопиримидиновый, так и гидразоновый фрагменты.

Тиазоло[3,2-а]пиримидиноны имеют нуклеофильный центр — метиленовую группу, обладающую повышенными кислотными свойствами изза сопряжения образующегося карбаниона с кар-

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия бонильной группой, что дает возможность введения различных функциональных групп путем взаимодействия с электрофильными реагентами [5–9]. Ранее нами был разработан метод синтеза фенилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина [8] с использованием соли диазония в качестве электрофильного реагента. Однако ряд важных вопросов структуры полученных соединений, связанных с возможностью существования двух таутомеров (азо-гидразонная таутомерия) [10–12] и двух геометрических изомеров (Z и E) относительно C=N- или N=N-связей, остались открытыми.

В настоящей работе был синтезирован ряд производных тиазолопиримидинов 7–12 (схема 1), содержащих 2-фенилгидразоновый фрагмент, в которых варьировались заместители как в ароматическом кольце (2-OMe, 4-OMe, 4-Me, 4-Br), так и при шестом атоме углерода гетероцикла.

Для соединений такого типа характерна азогидразонная таутомерия и, следовательно, возможность образования двух таутомеров (схема 2). Одной из целей работы стало определение количества таутомеров и их соотношения в растворе и кристаллической фазе.

Для решения данного вопроса были получены экспериментальные данные ЯМР-спектроскопии. Во всех спектрах ¹Н ЯМР синтезированных соединений наблюдается одинаковый набор сигналов, что свидетельствует о существовании в растворе одного таутомера. В табл. 1 приведены

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук", 420111 Казань, Россия

³ Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, Россия

^{*}E-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru



Схема 1

спектральные данные синтезированных соединений 7–12, зарегистрированные в ДМСО- d_6 . В спектрах присутствуют наборы сигналов в характерных областях, в частности, мультиплетов ароматических протонов, синглетов метильной и метиновых протонов, а также триплет и мультиплет сложноэфирной группировки. Мультиплетный характер сигнала обусловлен наложением двух квадруплетов друг на друга. Этот факт вызван близостью метиленовой группы к асимметрическому атому углерода С5. Однако в слабопольной части спектра присутствует синглет, который можно приписать как к протону группы СН, так и к протону группы NH. Наблюдаемая величина химического сдвига указывает на наличие в данных соединениях скорее гидразонной. чем азо-группы. Стоит отметить, что химический сдвиг данного протона сильно зависит от протоноакцепторности используемого растворителя: 7-9 м. д. в CDCl₃ [8] и около 11 м. д. в ДМСО-*d*₆, что также свидетельствует об образовании гидразона. Дополнительным аргументом в пользу гидразонного фрагмента являются спектры ¹³С DEPT ЯМР, в которых не наблюдалось положительного сигнала метинового атома углерода.

Для однозначного определения структуры исследуемых соединений пригодный для РСА монокристалл соединения 11 был получен медленным испарением растворителя из этанольного раствора. Данные РСА полностью согласуются с данными ЯМР-спектроскопии. В табл. 2 проведено сравнение экспериментальных длин связей фрагмента O=C-C=N-NH.

Результаты РСА соединения **11** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных, номер депозита CCDC 2153713. Из данных табл. 2 видно, что длина связи между атомами тиазольного атома углерода C3 и азота N4, составляет 1.279(2) Å, что соответствует двойной связи C=N, и подтверждает наличие одного таутомера – гидразонной формы. Но обращает на себя внимание тот факт, что длины связей C2–C3 (1.477(2) Å) и N4–N5 (1.328 Å) являются более короткими по сравнению с соответствующими одинарными связями (1.54 и 1.45 Å соответственно), что свидетельствует о наличии сопряжения в этом фрагменте, включая фенильное кольцо при атоме N5. Плоская конформация фрагмента молекулы, включающего гидразонную группу, пятичленный гетероцикл и фенильное кольцо, благоприятна для такого сопряжения (схема 3).

Геометрия молекулы и фрагмент кристаллической упаковки соединения **11** приведены на рис. 1.

Интересно отметить, что данное соединение имеет Z-конфигурацию, хотя с термодинамической точки зрения должен быть более выгодным E-изомер из-за возможного образования внутримолекулярной водородной связи N-H…O, приводящей к его стабилизации (схема 4).

Образование Z-изомера вызвано тем, что N-H-связь участвует во внутримолекулярном водородном связывании не с более жестким атомом кислорода (схема 4), а с мягким атомом серы (рис. 2). Кроме того, N-H-связь образует водородную связь с сольватной молекулой этанола. Это достаточно редкий супрамолекулярный мотив формирования внутримолекулярных водородных связей в кристаллической фазе.

Основываясь на данных метода PCA, соединение **11** в кристаллической фазе имеет водородную связь нескольких типов: внутримолекулярная N–H···S, межмолекулярная между молекулами



Схема 2

Схема 3

Соединение	¹ Н ЯМР (Avance "Bruker", 600 МГц, ДМСО- <i>d</i> ₆ , δ, м. д., <i>J</i> , Гц)
7	1.12–1.14 (3H, т, <i>J</i> 6.8 Гц, CH ₃), 2.40 (3H, с, CH ₃), 4.03–4.10 (2H, м, CH ₂), 6.03 (1H, с, CH), 6.98–7.01 (1H, м, H _{аром.}), 7.24–7.36 (9H, м, H _{аром.}), 10.93 (1H, с, NH)
8	1.11—1.13 (3H, т, <i>J</i> 6.8 Гц, CH ₃), 2.46 (3H, c, CH ₃), 3.63 (3H, c, CH ₃), 4.13—4.19 (2H, м, CH ₂), 5.75 (1H, c, CH), 6.89—7.10 (4H, м, H _{аром.}), 7.24—7.40 (5H, м, H _{аром.}), 10.91 (1H, c, NH)
9	1.12–1.14 (3H, т, <i>J</i> 6.8 Гц, CH ₃), 2.39 (3H, c, CH ₃), 3.65 (3H, c, CH ₃), 4.05–4.10 (2H, м, CH ₂), 6.12 (1H, c, CH), 6.90–6.92 (2H, м, H _{аром}), 6.99–7.12 (3H, м, H _{аром}), 7.25–7.27 (2H, м, H _{аром}), 7.30–7.38 (2H, м, H _{аром}), 10.95 (1H, c, NH)
10	1.12–1.14 (3H, т, <i>J</i> 6.8 Гц, CH ₃), 2.11 (3H, с, CH ₃), 2.39 (3H, с, CH ₃), 4.06–4.10 (2H, м, CH ₂), 6.17 (1H, с, CH), 7.02–7.12 (3H, м, H _{аром.}), 7.29–7.33 (6H, м, H _{аром.}), 10.93 (1H, с, NH)
11	1.13–1.15 (3H, т, <i>J</i> 6.8 Гц, CH ₃), 2.45 (3H, c, CH ₃), 4.00–4.06 (2H, м, CH ₂), 6.00 (1H, c, CH), 6.98–7.00 (1H, м, H _{аром.}), 7.22–7.23 (2H, м, H _{аром.}), 7.25–7.27 (2H, м, H _{аром.}), 7.30–7.33 (2H, м, H _{аром.}), 7.55–7.57 (2H, м, H _{аром.}), 10.96 (1H, c, NH)
12	1.70 (3H, c, CH ₃), 3.36 (3H, c, CH ₃), 3.63 (3H, c, CH ₃), 6.23 (1H, c, CH), 6.85–6.88 (1H, м, H _{аром}), 6.95–7.00 (3H, м, H _{аром}), 7.21–7.26 (3H, м, H _{аром}), 7.30–7.33 (2H, м, H _{аром}), 7.45–7.49 (2H, м, H _{аром}), 7.58–7.62 (3H, м, H _{аром}), 10.90 (1H, c, NH)

Таблица 1. Спектральные характеристики соединений 7-12

этанола и лиганда N–H···O, межмолекулярная между лигандом и симметрически зависимой молекулой этанола O–H···N (табл. 3).

Для выявления возможных областей биологической активности синтезированных соединений было проведено компьютерное моделирование с помощью сервиса PASSonline [14]. Наличие фенилгидразонового фрагмента, видимо, обеспечивает наибольшую вероятность проявления активности в отношении ингибирования инсулиназы и фосфатазы, которые играют ключевую роль в регуляции клеточного цикла и чрезмерно экспрессируется при многих видах рака.

В связи с этим полученные соединения 7–11 были исследованы на цитотоксичность в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий человека. Оценка их цитотоксического действия проводилась путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell Imaging (GE Helthcare Life Science, Швеция) с использованием приложения Cell Viability BioApp, которое позволяет точно подсчитать количество клеток, оценить их жизнеспособность на основании интенсивности флуоресценции.

Из данных табл. 4 видно, что соединения 7–11, содержащие как тиазолопиримидиновый, так и гидразоновый фрагменты, практически не проявляют цитотоксического действия на изученные линии клеток. Данный факт согласуется с прогнозом сервиса PASSonline, в соответствии с которым вероятность проявления исследуемой активности составляла всего 40–70%. Стоит отметить, что синтезированные соединения являются нетоксичными и в отношении нормальных клеточных линий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали по описанным методикам [15]. Все реактивы (Acros, Alfa Aesar) использовали без дальнейшей очистки. Синтез исходных 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионов и тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов был осуществлен по известным литературным методикам [16, 17].

Чистоту соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV 254 с визуализацией в ультрафиолетовой лампе VL-6.LC (трубка 6W–254 нм). Точки плав-

Таблица 2. Длины связей *d* фрагмента О=С-С=N-NH в соединении 11

Связь ^а	Экспериментальное значение <i>d</i> , Å	Связь	Литературные данные [13] <i>d</i> , Å
O1-C2	1.210(2)	С-О	1.43
		C=O	1.21
C2-C3	1.477(2)	С-С	1.54
		C=C	1.34
C3-N4	1.279(2)	C-N	1.47
		C=N	1.28
N4-N5	1.328(2)	N-N	1.45
		N=N	1.24

^{*а*} Нумерация атомов соответствует схеме 2.



Рис. 1. (а) Геометрия независимой части кристалла соединения 11. Эллипсоиды анизотропных смещений приведены с вероятностью 50%. Для разупорядоченной молекулы этанола показано основное положение (с более высокой заселенностью позиций атомов). (б) Фрагмент упаковки кристалла соединения 11. Проекция вдоль оси *b*. Н-связи показаны пунктиром.

ления были определены на плавильном столике BOETIUS с устройством визуализации PHMK 05.

ИК-спектры были записаны на ИК-спектрометре Bruker Vector 22 в таблетках KBr в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹.



Рис. 2. Система водородных связей в кристалле соединения **11** (центросимметричный димер). Н-связи показаны пунктиром.

MALDI масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в режиме рефлектрона (разрешение 10000) с использованием Nd: YAG лазера, $\lambda = 266$ нм. Относительная ошибка определения точной массы составила 3.9 м. д. Образцы на мишень наносили методом "сухой капли". Раствор *п*-нитроанилина в ацетонитриле (*p*-NA) (0.5 мкл, 10 мг мл⁻¹) и 0.5 мкл смеси образца в СНСІ₃ (0.5 мкл, 1 мг мл⁻¹) последовательно наносили на металлическую мишень MTP AnchorChipTM и испаряли. Данные обрабатывали программами Flex Control (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Масс-спектры высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (HRESI-MS) были получены на приборе Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS. Газноситель – азот, температура 300°С, расход носителя 12 л мин⁻¹, давление в распылителе 275 кПа. напряжение в воронке 3500 В, капиллярное напряжение 500 В, режим записи общего ионного тока, диапазон масс 100-3000 м с⁻¹, скорость сканирования 7 спектров/с. Спектры ¹Н и ¹³С ЯМР были записаны в растворах ДМСО-*d*₆ и CDCl₃ с использованием сигнала растворителя в качестве внутреннего эталона.



Схема 4

Внутримолекуляр	оная водородная с	зязь N10—H10 S1			
Номера атомов ^а	Межатомное расстояние, Å	Угол, град.			
N10-H10	0.86	107			
H10…S1	2.74				
N10…S1	3.1066(17)				
Межмолекулярн	ая водородная свя	зь О30–Н30…N8			
O30-H30	0.76(3)	164.(3)			
H30…N8	2.08(3)				
O30…N8	2.823(2)				
Межмолекулярная водородная связь N10–H10…O30					
N10-H10	0.86	165			
H10…O30	1.99				
N10O30	2.830(2)				
Внутримолекуляр	ная водородная св	вязь N10–H10…S1			
N10/H10	0.86	107			
H10/S1	2.74				
N10/S1	3.1066(17)				
Межмолекулярн	ая водородная свя	зь N8–H30…O30			
O30/H30	0.76(3)	164.(3)			
H30/N8	2.08(3)				
O30/N8	2.823(2)				
Межмолекулярная водородная связь N10-H10…O30					
N10/H10	0.86	165			
H10/O30	1.99				
N10/O30	2.830(2)				

Таблица 3. Данные о водородном связывании в кристаллической фазе в соединении 11

O30/N8	2.823(2)	
Межмолекулярна	ая водородная связ	вь N10-H10…O30
N10/H10	0.86	165
H10/O30	1.99	
N10/O30	2.830(2)	

^{*а*} Нумерация атомов соответствует рис. 2.

Методика синтеза 2-фенилгидразонов тиазоло[3,2-а]пиримидинов 11 и 12. Холодный раствор нитрита натрия (1 ммоль) в воле (3 мл) лобавляли по капля к суспензии гидрохлорида анилина (1 ммоль) в воде (5 мл) при перемешивании и температуре 0-5°С в течение 1ч. Полученный раствор хлорида фенилдиазония (1 ммоль) добавляли по каплям при перемешивании при 0-5°C в холодной раствор соответствующего тиазоло[3,2-а]пиримидина 5 или 6 (1 ммоль) и ацетата натрия (1.1 ммоль) в этиловом спирте (10 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение еще 2 ч, а затем разбавляли водой. Сырой осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этилового спирта.

Этил (Z)-7-метил-5-(4-бромфенил)-3-оксо-2-(2-фенилгидразинелиден)-2, 3-дигидро-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилат (11). Выход 65%, кристаллы желтого цвета, $T_{\rm пл.}$ 165–167°С. $R_{\rm f}$ (CHCl₃: EtOH = 98 : 2) 0.45. ИK (KBr, v, cm⁻¹): 3220 (NH), 1741 (C=O), 1712 (C=O). m/z (MALDI): 499.2 [M⁺]. ¹Н ЯМР: 1.12–1.14 (3Н, т, *J* 6.8 Гц, СН₃), 2.39 (3H, с, CH₃), 4.00–4.06 (2H, м, CH₂), 6.00 (1H, с, CH), 6.98-7.00 (2H, м, Н_{аром}), 7.22–7.23 (2Н, м, Н_{аром}), 7.25–7.27 (2Н, м, Н_{аром}), 7.30–7.33 (2H, м, H_{аром}), 7.55–7.57 (2H, м, H_{аром}), 10.96 (1H, c, NH).¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆, 100.62 МГц, 298 K) 14.0, 29.7, 57.4, 61.3, 115.4, 123.0, 124.6, 128.3, 128.6, 129.6, 130.0, 130.5, 131.0, 133.1, 142.8, 148.6, 152.6, 154.8. HRESI-MS, m/z [M + H]⁺: 499.0431, 500.0459, 501.0414, 502.044 (найдено); 499.0434, 500.0468, 501.0414, 502.0448 (вычислено для $C_{22}H_{20}BrN_4O_3S^+$).

Этил (Z)-6-бензоил-5-(2-метоксифенил)-7-метил-2-(2-фенилгидразинелиден)-5Н-тиазоло[3,2-а]пи*римидин-3(2H)-он* (12). Выход 65%, кристаллы желтого цвета, $T_{пл}$ 178–180°С. $R_{\rm f}$ (CHCl₃: EtOH =

Таблица 4. Цитотоксичность синтезированных производных в отношении нормальных и опухолевых клеточни	ых
линий	

	Ko	онцентрация полум	максимального инг	ибирования IC ₅₀ , µ	ιM
Соединение Опухолевые клеточные линии					Нормальные клеточные линии
	M-HeLa ^a	MCF-7 ⁶	PC3 ^e	HuTu 80 [°]	Chang liver [∂]
7	82.6 ± 7.6	67.3 ± 5.3	60.1 ± 5.4	>100	94.0 ± 8.2
8	>100	>100	>100	>100	70.1 ± 6.7
9	75.5 ± 6.4	69.7 ± 5.2	91.6 ± 8.3	96.2 ± 8.3	94.0 ± 7.9
10	94 ± 8.4	70.3 ± 5.5	>100	>100	97.0 ± 8.3
11	>100	>100	>100	>100	>100
Доксорубицин ^е	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.2	2.6 ± 0.2	—	3.0 ± 0.2

^{*а*} Эпителиоидная карцинома шейки матки. ^{*б*} Аденокарцинома F-протоков молочной железы. ^{*в*} Клеточная линия аденокар-циномы предстательной железы. ^{*г*} Аденокарцинома двенадцатиперстной кишки. ^{*д*} Клетки печени человека. ^{*е*} Противоопухолевый антибиотик антрациклинового ряда, широко используемый в качестве препарата сравнения.

= 98 : 2) 0.5. ИК (КВг, $v \, \text{см}^{-1}$): 3247 (NH), 1735 (C=O), 1715 (C=O). m/z (MALDI): 484.3 [M⁺]. ¹H ЯМР: 1.70 (3H, c, CH₃), 3.36 (3H, c, CH₃), 3.63 (3H, c, CH₃), 6.23 (1H, c, CH), 6.85–6.88 (1H, м, H_{аром}), 6.95–7.00 (3H, м, H_{аром}), 7.21–7.26 (3H, м, H_{аром}), 7.30–7.33 (2H, м, H_{аром}), 7.45–7.49 (2H, м, H_{аром}), 7.58–7.62 (3H, м, H_{аром}), 10.90 (1H, c, NH). ¹³С ЯМР (ДМСО- d_6 , 100.62 МГц, 298 K): 20.5, 55.7, 58.3, 112.4, 114.0, 121.2, 122.6, 127.8, 128.0, 131.2, 131.5, 131.9, 133.6, 139.8, 142.4, 148.6, 152.6, 154.8, 158.5, 167.3, 187.4. Найдено, %: C, 66.78: H, 5.63; N, 11.32; O, 9.84; S, 6.43. HRESI-MS, $m/z \, [M +$ + H]⁺: 483.1481, 484.1513 (найдено); 483.1485, 484.1519 (вычислено для C₂₇H₂₃N₄O₃S⁺).

Рентгеноструктурное исследование кристалла соединения **11** выполняли на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST с двумерным детектором PHOTON III и микрофокусной рентгеновской трубкой I^µS DIAMOND ($^{\lambda}$ [MoK_{α}] = 0.71073 Å) при 100(2) К. Сбор и обработку дифракционных данных проводили использованием пакета программ APEX3.

Для проведения экспериментов использовали опухолевые культуры клеток M-HeLa клон 11 (эпителиоидная карцинома шейки матки, сублиния HeLa, клон M-HeLa), HuTu 80 – аденокарциномы двенадцатиперстной кишки человека из коллекции Института цитологии РАН (Санкт-Петербург); РС3 – клеточная линия аденокарциномы предстательной железы из ATCC (American Type Cell Collection, USA; CRL 1435); клетки печени человека (Chang liver) из коллекции и НИИ вирусологии РАМН (Москва). Цитотоксическое действие определяли путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell Imaging (GE Helthcare Life Science, Швеция), используя приложение Cell Viability BioApp, которое позволяет точно подсчитать количество клеток, оценить их жизнеспособность на основании интенсивности флуоресценции. Для культивирования клеток использовали стандартную питательную среду "Игла" производства Московского института полиомиелита и вирусных энцефалитов им. М.П. Чумакова фирмы "ПанЭко" с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки и 1% заменимых аминокислот (NEAA). Рассев клеток проводили на 96-луночную панель фирмы "Eppendorf" в концентрации 100 тыс. кл./мл в каждую лунку в объеме 150 мкл среды и культивировали в СО₂-инкубаторе при 37°С. Культуральную среду отбирали через 24 ч после посадки клеток в лунки, а в лунки вносили по 150 мкл растворов изучаемого препарата в заданных разведениях. Разведения соединений готовили непосредственно в ростовой питательной среде с добавлением 5% ДМСО для улучшения растворимости. Цитотоксическое действие исследуемых соединений определяли в концентрациях 1–100 мкМ. Расчет IC₅₀, концентрации препарата, вызывающей торможение роста клеток на 50%, выполняли с помощью программы MLA–"Quest Graph[™] IC50 Calculator".

Таким образом, синтезирован ряд 2-фенилгидразоновых производных тиазоло[3,2-a]пиримидинов, в том числе две новые структуры (11, 12), установлена их структура. Методом РСА показано, что данные производные находятся в гидразонной форме и Z-конфигурации относительно C=N-связи. Синтезированные соединения не являются цитотоксичными ни к опухолевым, ни нормальным клеточным линиям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-90124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Keshari A.K., Singh A.K., Saha S. // Mini-Rev. Med. Chem. 2017. V. 17. P. 1488–1499. https://doi.org/10.2174/1389557517666170216142113
- Chen L., Jin Y., Fu W., Xiao S., Feng S., Fang B., Gu Y., Li C., Zhao Y., Liu Z., Liang G. // ChemMedChem. 2017. V. 12. P. 1022–1032. https://doi.org/10.1002/cmdc.201700175
- 3. Kashyap S.J., Sharma P.K., Garg V.K., Dudhe R., Kumar N. // J. Adv. Sci. Res. 2011. V. 2. P. 18–24.
- Kajal A., Bala S., Sharma N., Kamboj S., Saini V. // Int. J. Med. Chem. 2014. V. 2014. Article ID 761030. https://doi.org/10.1155/2014/761030
- Lashmanova E.A., Rybakov V.B., Shiryaev A.K. // Synthesis. 2016. V. 48. № 22. P. 3965–3970. https://doi.org/10.1055/s-0035-1562459
- 6. Ширяев А.К., Барановская Н.С., Ерёмин М.С. // Химия гетероцикл. соед. 2012. Т. 48. С. 1662–1667.
- Ширяев А.К., Колесникова Н.Г., Кузнецова Н.М., Лашманова Е.А. // Химия гетероцикл. соед. 2013. Т. 49. С. 1812–1817.
- Lashmanova E.A., Kirdyashkina A.I., Slepukhin P.A., Shiryaev A.K. // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. № 12. P. 1099–1103. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.014
- Lashmanova E.A., Agarkov A.S., Rybakov V.B., Shiryaev A.K. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. V. 55. № 12. P. 1217–1221. https://doi.org/10.1007/s10593-019-02604-4
- 10. *Pavlovic G., Racane L., Cicak H., Tralic-Kultnovic V. //* Dyes Pigm. 2009. V. 83. № 3. P. 354–362. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.002

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 503 2022

- 11. Ozen A.S., Doruker P., Aviyente V. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 51. P. 13506–13514. https://doi.org/10.1021/jp0755645
- Ball P., Nicholls C.H. // Dyes Pigm. 1982. V. 3. № 1. P. 5–26. https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80010-7
- 13. *Rumble J.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. (102nd Ed.). CRC Press, 2021. 1624 p.
- PASSOnline [Internet]. Way2Drug: Understanding Chemical-Biological Interactions. http://www.way2drug.com/PASSOnline/index.php (Ссылка активна на 19.01.2022).
- 15. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Elsevier, 2009. 743 p.
- 16. *Jetti S.R., Bhatewara A., Kadre T., Jain S.* // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 3. P. 469–473. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.12.022

STRUCTURE AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF 2-PHENYLHYDRAZONE DERIVATIVES OF THIAZOLOPYRIMIDINES

A. S. Agarkov^{*a*,#}, E. R. Gabitova^{*b*}, F. B. Galieva^{*a*}, A. S. Ovsyannikov^{*a*}, A. D. Voloshina^{*a*}, A. K. Shiryaev^{*c*}, I. A. Litvinov^{*a*}, S. E. Solovieva^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS I. S. Antipin^{*a*}

^a Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry – separate structural division FRC "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 420111 Kazan, Russian Federation
 ^b Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation
 ^c Samara State Technical University, 443100 Samara, Russian Federation
 [#]E-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru

A number of 2-phenylhydrazone derivatives of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines have been synthesized and their structure and biological activity have been studied. The structure of the obtained compounds was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. It is established that the synthesized derivatives are characterized by the hydrazone form, as well as the Z-configuration with respect to the C=N bond. The low cytotoxicity of the synthesized compounds in relation to normal and tumor cell lines is shown.

Keywords: thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines, 2-phenylhydrazones of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines, azo-hydrazone tautomerism, E and Z isomerism, X-ray diffraction analysis, cytotoxicity, bioactivity

———— ХИМИЯ ———

УДК 541.64

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С 4-МЕТАКРИЛОИЛАМИДОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. Т. Н. Некрасова¹, Н. А. Нестерова^{1,*}, А. И. Фишер^{1,2}, И. И. Гаврилова¹, А. П. Катасонова¹, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин¹

Поступило 25.11.2021 г. После доработки 21.02.2022 г. Принято к публикации 28.02.2022 г.

Синтезированы водорастворимые сополимеры стиролсульфоната натрия и 4-метакрилоиламидосалициловой кислоты состава 93/7 мол. % и исследовано их взаимодействие с ионами тербия и гадолиния с целью получения люминесцирующих зондов, перспективных для визуализации их в биомедицинских исследованиях. Показано, что в водных растворах в интервале концентраций сополимера 0.15-1.7 мг мл⁻¹ и соотношении [Tb³⁺]/[COO⁻] = 1 образуются водорастворимые люминесцирующие металлополимерные комплексы с длительностью свечения 823 мкс. При частичной замене в комплексе ионов Tb³⁺ на ионы Gd³⁺ формируются биметаллические комплексы с интенсивной люминесценцией.

Ключевые слова: люминесцирующие металлополимерные комплексы, лантаноиды, полистиролсульфонат натрия, 4-метакрилоиламидосалициловая кислота

DOI: 10.31857/S2686953522020054

Развивающаяся в настоящее время пандемия коронавируса стимулирует поиск новых противовирусных средств как среди низкомолекулярных, так и среди водорастворимых высокомолекулярных веществ. Среди полимеров высокий интерес исследователей вызывают полианионы, в частности сульфосодержащие полимеры, например, полистиролсульфонат натрия (поли-CCNa), поливинилсульфонат натрия и др., которые активны в отношении различных вирусов (гриппа, ВИЧ, герпеса, бешенства и др.) [1, 2]. Для биовизуализации клеток, вирусов, тканей и биологических процессов в последнее время используют металлополимерные комплексы лантаноидов – Eu³⁺, Tb³⁺ [3–6].

Для исследования взаимодействия полистиролсульфоната натрия (I) с вирусами и клетками в данной работе осуществлен синтез сополимера (II) стиролсульфоната натрия (CCNa) с 4-метакрилоиламидосалициловой кислотой (MACK).

² Санкт-Петербургский государственный

Технологический институт (Технический

университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: lab.2305@mail.ru

Объекты исследования представлены на рис. 1. На их основе изучены условия формирования люминесцирующих комплексов ионов Tb^{3+} в водных растворах. 4-Аминосалициловая кислота является противотуберкулезным препаратом, а ее полимерные производные образуют люминесцирующие комплексы с Eu^{3+} , Tb^{3+} [7, 8]. То есть синтезированный сополимер обладает полифункциональной биологической активностью.

Сополимер и гомополимеры получали методом радикальной (со)полимеризации в растворах (ДМФА, ДМСО) в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора при 65°С в течение 24 ч. Выделяли полученные полимеры диализом против воды с последующей лиофильной сушкой. Молекулярные массы рассчитывали исходя из значений характеристической вязкости по формуле [η] = 1.17 × 10⁻² $M^{0.69}$ для полистиролсульфоната натрия [9]: для I молекулярная масса составила 31 × 10³, для сополимера II – 84 × 10³. Содержание МАСК, используемой в качестве метки хелата для получения люминесцирующего зонда, определенное УФ-спектрофотометрически в сополимере составило 7 мол. %.

Исследовали водные растворы с концентрацией сополимера 1.5 и 0.12 мг мл⁻¹ и рН 8–9. Соотношение [СОО⁻]/[Тb³⁺] варьировали добавлением

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия



Рис. 1. Структурные схемы объектов исследования. Полистиролсульфонат натрия (I), сополимер стиролсульфоната натрия с 4-метакрилоиламидосалициловой кислотой (II), полиметакрилоиламидосалициловая кислота (III).



Рис. 2. (а) УФ-спектры водных растворов исследуемых (со)полимеров – сополимер (CCNa–MACK) (спектр *I*), поли-MACK (спектр *2*), поли-CCNa (спектр *3*); (б) спектры возбуждения (черная кривая) $\lambda_{_{3M}} = 402$ нм и люминесценции (зеленая кривая) сополимера (CCNa–MACK), $\lambda_{_{B036}} = 302$ нм, pH 8.5.

раствора TbCl₃ ($c = 5 \times 10^{-4}$ моль π^{-1}) к раствору сополимера.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре СФ256 УВИ (ООО "ЛОМО Фототоника", Россия). Спектры возбуждения и люминесценции растворов записывали на спектрофлуориметре LS100 (фирма "РТІ", Канада). Время жизни возбужденного состояния комплекса Tb^{3+} с сополимером II ($\tau_{\phi oc\phi}$) определяли из кинетической кривой спада интенсивности фосфоресценции. Измерения проводили в термостатируемой ячейке при 25°С в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см.

На рис. 2а приведены спектры поглощения водных растворов (со)полимеров I, II, III в интервале длин волн 220–400 нм. В спектрах поглощения раствора сополимера II (рис. 2а, спектр *I*) присутствует полоса $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм, обусловленная $\pi - \pi^*$ электронными переходами в ароматическом кольце. Эта полоса представляет собой суперпозицию двух полос I ($\lambda_{\text{макс}} = 262$ нм, рис. 2а, спектр *2*), и III ($\lambda_{\text{макс}} = 267$ нм, рис. 2а, спектр *3*). На рис. 26 приведены спектры возбуждения и люминесценции сополимера **II**.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения и люминесценции ионов Tb^{3+} в растворе сополимера **II** при разных концентрациях сополимера.

При сравнении рис. 2а и 3 видно, что спектры возбуждения и поглощения растворов комплекса Тb³⁺/II и исходного раствора сополимера II различаются по форме и, кроме того, в отличие от спектров поглощения растворов II, существенно изменяются с изменением концентрации сополимера. В комплексах лантаноидов соотношение между полосами, обусловленными поглощением лиганда и поглощением иона лантаноида, зависит не только от их молярных коэффициентов поглощения, но и от эффективности сенсибилизации люминесценции [6]. Существенное изменение формы спектров возбуждения при уменьшении концентрации сополимера указывает на перестройку внутренней сферы комплекса, связанную с изменением числа СОО--групп и молекул воды, координированных Tb^{3+} .



Рис. 3. Спектры возбуждения (черные кривые) $\lambda_{_{3M}} = 544$ нм и люминесценции Tb³⁺ (зеленые кривые) в растворе сополимера (CCNa–MACK) при концентрациях сополимера: 1.57 мг мл⁻¹ (*I*) и 0.12 мг мл⁻¹ (*2*). [Tb³⁺]/[COO⁻] = 1. $\lambda_{_{BO36}} = 335$ нм (*I*), $\lambda_{_{BO36}} = 310$ нм (*2*). Значения *I* для кривых *I*' и *2*' умножены на коэффициент 5.0.



Рис. 4. Изменение интенсивности люминесценции $(I_{544}^{\text{отн}})$, нормированной к 1 при $[\text{Tb}^{3+}] = 4 \times 10^{-5}$ моль π^{-1} , раствора комплекса Tb^{3+}/II при добавлении ионов Gd^{3+} (черные квадраты 2), и аналогичная зависимость – в отсутствие ионов Gd^{3+} (сплошная кривая *I*) при изменении концентрации Tb^{3+} .

В спектрах возбуждения при c = 1.57 мг мл⁻¹ присутствует одна полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 335$ нм, в то время как при c = 0.12 мг мл⁻¹ в спектре появляются полосы с максимумами 227, 258, 268, 296, 310 нм (рис. 3, спектры 1, 2). Наблюдаемый эффект влияния концентрации обусловлен конкуренцией в связывании ионов Tb³⁺ звеньями стиролсульфоната и MACK. Стиролсульфонат как анион сильной кислоты слабо координирует ионы Тb³⁺, поэтому при концентрации сополимера II $c_{II} \ge 1.5$ мг мл⁻¹ они в основном связываются звеньями МАСК. Но так как константы образования комплексов ионов лантаноидов с карбоксильными группами находятся в интервале (1 × 10⁴)−(1 × 10⁶) [10], то при разбавлении раствора равновесие смещается в сторону формирования "координационно ненасыщенных" комплексов типа Tb³⁺(COO⁻)_{3-n} (n = 1, 2).

Измерения времен жизни $\tau_{\phi o c \phi}$ возбужденного состояния комплексов Tb^{3+} с сополимером II определяли из кинетических кривых спада интенсивности фосфоресценции. Кинетические кривые описываются двухэкспоненциальной зависимостью с $\tau_{\phi o c \phi} = 823$ и 157 мкс, значения предэкспоненциального множителя составляют 0.92 и 0.08 соответственно. Основываясь на проведенных в работе [11] расчетах, можно предположить, что полимерный комплекс Tb^{3+}/II может содержать примерно до 4 молекул воды.

В спектрах фотолюминесценции растворов Тb³⁺ с сополимером **II** для исследованных концентраций (рис. 3) наряду с полосами 495, 545, 587, 622 нм, характерными для Tb^{3+} , обусловленными переходами ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{i}$ (*j* = 6, 5, 4, 3), присутствует полоса люминесценции МАСК $\lambda = 402$ нм, что указывает на неполноту передачи энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень Тb³⁺. Известно, что если внутрисистемный перенос недостаточно эффективен, то частичная замена люминесцирующих ионов на ионы Gd³⁺ может способствовать возрастанию интенсивности люминесценции ионов лантаноидов [12-14]. Макромолекулярные комплексы Gd³⁺ помимо использования в МРТ перспективны для одновременного проведения МРТ и направленных терапевтических процедур [15], а также могут быть совмещены с другими способами визуализации.

На рис. 4 приведено изменение интенсивности люминесценции комплекса Tb^{3+}/II , нормированной к 1 при $[Tb^{3+}] = 4 \times 10^{-5}$ моль π^{-1} , при добавлении ионов Gd^{3+} (черные квадраты). Соотношение $[Tb^{3+}]/[Gd^{3+}]$ изменяли от 0.6 до 16, уменьшая концентрацию Tb^{3+} , но сохраняя при этом общую концентрацию ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} постоянной и равной 4×10^{-5} моль π^{-1} . Для сравнения в тех же координатах приведена зависимость для Tb^{3+}/II без Gd^{3+} (сплошная кривая).

Из рис. 4 видно, что добавление Gd^{3+} не влияет на люминесценцию Tb^{3+} при всех соотношениях $[Tb^{3+}]/[Gd^{3+}]$. Возможно, это вызвано тем, что либо Gd^{3+} связывается звеньями стиролсульфоната, либо Gd^{3+} , замещая Tb^{3+} в комплексе с **II**, создает дополнительную ступень передачи энергии электронного возбуждения на излучающий уровень Tb^{3+} , что способствует усилению люминесценции, компенсируя уменьшение концентрации комплексов $Tb^{3+}/MACK$ в сополимере.

Таким образом, формирование комплексов сополимера (CCNa–MACK) с ионами Tb^{3+} , а также биметаллических комплексов Tb^{3+} и Gd^{3+} с сополимером II открывает перспективы создания водорастворимых полимерных полифункциональных биологически активных веществ с противовирусной активностью, содержащих зонды с

оптическими и магнитно-резонансными свойствами, для диагностики и визуализации клеток, органов и тканей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson R.A., Feathergill K., Diao X., Cooper M., Kirkpatrick R., Spear P., Waller D.P., Chany C., Doncel G.F., Herold B., Zaneveld L.J. // J. Androl. 2000. V. 21. № 6. P. 862–875.

https://doi.org/10.1002/j.1939-4640.2000.tb03417.x

- 2. Контаров Н.А., Ермакова А.А., Гребенкина Н.С., Юминова Н.В., Зверев В.В. // Вопросы вирусологии. 2015. Т. 60. № 4. С. 5-9.
- Bünzli J.-C.G. // J. Lumin. 2016. V. 170. № 3. P. 866– 878. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033
- Leonard J.P., Nolan C.B., Stomeo F., Gunnlaugsson T. // Top. Curr. Chem. 2007. P. 1–43. https://doi.org/10.1007/128_2007_142
- 5. *Yan Y., Zhang J., Ren L., Tang C.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5232–5263. https://doi.org/10.1039/c6cs00026F
- Utochnikova V.V. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 398. Article 113006. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.003
- Gao B., Zhang W., Zhang Z., Lei Q. // J. Lumin. 2012. V. 132 № 8. P. 2005–2011. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.055
- 8. *Du C., Ma L., Xu Y., Zhao Y., Jiang C.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 1. P. 23–29. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00080-3
- Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. 79. P. 1490–1493. https://doi.org/10.1134/S1070427206090187
- Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 98–133. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.001
- 11. Arnaud N., Georges J. // Spectrochim. Acta, Part A. 2003. V. 59. № 8. P. 1829–1840. https://doi.org/10.1016/s1386-1425(02)00414-6
- Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 9. P. 769–789. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n09ABEH004259
- Dai T.-T., Liu L., Tao D.-L., Li S.-G., Zhang H., Cui Y.-M., Wang Y.-Z., Chen J.-T., Zhang K., Sun W.-Z., Zhao X.-Y. // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 6. P. 892–896. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.03.007
- 14. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 640–656. https://doi.org/10.7868/S0132344X16090073
- Cho H.K., Cho H-J., Lone S., Kim D.-D., Yeum J.H., Cheong I.W. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 15486– 15493. https://doi.org/10.1039/c1jm11608h

LUMINESCENCE OF TERBIUM IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM STYRENE SULFONATE COPOLYMERS WITH 4-METHACRYLAMIDOSALICYLIC ACID

T. N. Nekrasova^{*a*}, N. A. Nesterova^{*a*,#}, A. I. Fischer^{*a*,*b*}, I. I. Gavrilova^{*a*}, A. P. Katasonova^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS E. F. Panarin^{*a*}

^a Institute of High Molecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation ^b Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 Saint Petersburg, Russian Federation [#]E-mail: lab.230@mail.ru

Water-soluble copolymers of sodium styrene sulfate and 4-methacrylamidosalicylic acid of 93/7 mol % composition, were synthesized and their interaction with terbium and gadolinium ions was investigated in order to obtain luminescent probes promising for their visualization in biomedical research. It is shown that in aqueous solutions in the concentration range of the copolymer $0.15-1.7 \text{ mg ml}^{-1}$ and the ratio $[\text{Tb}^{3+}]/[\text{COO}^{-}] = 1$ water-soluble luminescent metal polymer complexes with a lifetime of 823 µs are formed. When Tb^{3+} ions are partially replaced in the complex by Gd^{3+} ions, bimetallic complexes with intense luminescence are formed.

Keywords: metal-luminescent polymer complexes, lanthanides, sodium polystyrene sulfate, 4-methacrylami-dosalicylic acid

_____ ХИМИЯ _____

УДК 544.163

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИРАДИКАЛЫ НА ОСНОВЕ АЦЕНОВ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. А. Г. Стариков^{1,*}, М. Г. Чегерев¹, А. А. Старикова¹, академик РАН В. И. Минкин¹

Поступило 18.01.2022 г. После доработки 03.03.2022 г. Принято к публикации 05.03.2022 г.

Посредством квантово-химических расчетов предсказаны новые органические полиспиновые молекулы, построенные на основе аценов и стабильных радикалов — 1,2,3,5-дитиадиазолила, 1,5-диметил-6-оксо-вердазила и (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила. Среди изученных систем обнаружены тетрарадикалоидные структуры, характеризующиеся антиферромагнитными обменными взаимодействиями между неспаренными электронами радикальных заместителей и ферромагнитным связыванием парамагнитных центров аценов и радикальных групп.

Ключевые слова: ацены, стабильные радикалы, магнитные свойства, квантово-химические расчеты **DOI:** 10.31857/S2686953522020066

Повышенный интерес к органическим полиспиновым молекулам обусловлен широким диапазоном потенциальных областей их применения в молекулярной электронике и спинтронике [1]. Органические радикалы обладают свойствами полупроводников [2], спиновых фильтров [3], активно используются при изучении динамики синглетного расщепления (singlet fission ${}^{1}M^{*} + {}^{1}M \rightarrow 2 {}^{3}M^{*}$) [4-6], перспективного механизма кардинального увеличения эффективности солнечных ячеек. В последние годы достигнут значительный прогресс в области синтеза органических ди- и трирадикальных соединений [7–12], определены подходы к стабилизации тетрарадикальных [13, 14] и новых полиспиновых систем, обладающих необычными магнитными свойствами [15-17]. Чрезвычайно привлекательной для поиска подобных молекул представляется структурная платформа полиаценов, отличающихся особенно узкими энергетическими щелями между основными состояниями с замкнутой и открытой электронными оболочками. Недавно были получены производные антрацена и пентацена с различными радикальными группами в качестве заместителей [18-20]. Показано, что введение в ацены стабильных радикалов способствует повышению устойчивости таких структур к фотодеградации [21] и стабилизации возбужденных триплетных

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

состояний ³М*, что открывает возможность использования данного класса соединений в устройствах, работающих на механизмах синглетного расщепления [22, 23]. Для практического применения таких систем в органической спинтронике и квантовом компьютинге [24] необходимо наличие в их молекулах достаточно большого числа парамагнитных центров, создающих предпосылки возникновения квантовой запутанности [25]. Выполненные ранее теоретические исследования аценов показали, что увеличение количества конденсированных колец до 7-8 (в зависимости от использованного приближения) способствует переходу молекул в бирадикалоидное состояние [26, 27]. С целью повышения устойчивости таких конденсированных систем к спонтанной димеризации [6] и выяснения возможности стабилизации на их основе полиспиновых структур с варьируемыми магнитными свойствами нами проведены квантово-химические расчеты соединений 1-3 (рис. 1), центральные фрагменты которых содержат стабильных радикалы: 1,2,3,5-дитиадиазолил (а), 1,5-диметил-6-оксо-вердазил (б) и (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМРО) (в).

Все расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) [28] с использованием программы Gaussian16 [29] в приближении B3LYP/6-311++G(d,p), корректно воспроизводящем свойства полиспиновых систем [14, 30, 31]. Обсуждаемые в работе структуры, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии и состояния с "нарушенной симметрией" (broken symmetry, BS), находились по-

^{*}E-mail: agstarikov@sfedu.ru



Рис. 1. Объекты исследования.

средством полной оптимизации геометрии без наложения симметрийных ограничений. Характер найденных стационарных точек устанавливался при помощи расчетов матрицы силовых констант.

Таблица 1. Мультиплетность высокоспинового состояния (M) и параметры обменного связывания (J^a , см⁻¹), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Соединение	М	J_1	J_2	J_3
Пентацен	1	_	_	_
1a	3	-10	_	_
1б	3	-14	_	_
1в	3	0	_	—
Гептацен	3	_	-1885	_
2a	5	-23	-1880	46
26	5	-24	-1912	52
2в	5	3	-1780	3
Нонацен	3	_	-2095	—
3a	5	-24	-1991	45
36	5	-22	-2104	53
3в	5	-1	-1967	1

^а J пронумерованы в соответствии со схемой 2.

В согласии с результатами проведенных ранее расчетов незамещенных аценов [26] наименьшей полной энергией обладают структуры, соответствующие синглетным состояниям. Увеличение количества конденсированных колец от 5 до 7 переводит такие полициклические системы из состояний с закрытой электронной оболочкой в бирадикалоидные (табл. 1). Дальнейшее удлинение аценовой цепи до 12 конденсированных колец позволяет стабилизировать триплетное основное состояние [32].

Как следует из приведенного на рис. 2 распределения спиновой плотности в соединениях **1а**–в, неспаренные электроны локализованы на радикальных заместителях. Для оценки обменных взаимодействий в найденных структурах использовался подход "нарушенной симметрии" [33] в комбинации с методом обобщенной проекции спина [34] (формализм Гейзенберга, $H = -2\Sigma J_{ij}S_iS_j$). Вычисленные значения параметра J_1 в пентаценах **1** с дитиадиазолильными (**a**) и вердазильными (**б**) производными (табл. 1) указывают на слабовыраженный антиферромагнитный характер. Обменные взаимодействия в соединении **1в** с радикалом ТЕМРО отсутствуют.

Увеличение количества конденсированных колец в ацене до семи стабилизирует бирадикалоидное состояние полициклического остова, о чем свидетельствует сильный антиферромагнитный обмен ($J_2 < -1800 \text{ см}^{-1}$) между неспаренными электронами незамещенного гептацена (табл. 1). Введение в данное соединение двух радикальных заместителей увеличивает количество парамагнитных центров до четырех. С учетом симметрии рассматриваемых молекул для вычисления обменных взаимодействий в соединениях **2а**–в требуется нахождение состояний BS с различной ориентацией спинов, представленных на рис. 3. Возможные каналы обмена в таких системах приведены на рис. 4.

Анализ обменных взаимодействий в соединениях 2а-в (табл. 1) указывает на бирадикалоидное состояние полициклического остова: значения параметра J_2 находятся в диапазоне от -1800до –1900 см⁻¹. Между неспаренными электронами радикальных групп производных 2а, б предсказан слабый антиферромагнитный обмен (J_1) , аналогичный найденному в случае производных пентацена; в структуре 2в данный тип взаимодействий отсутствует. Канал обмена между парамагнитными центрами радикалов и π-системой гептацена (Ј₃) имеет слабый ферромагнитный характер. Значительное удаление спиновой плотности радикала ТЕМРО от полициклического остова приводит к минимальным значениям обменных параметров J_1 и J_3 в молекуле **2в**. Вычисленные для соединений За-в величины параметров обме-



Рис. 2. Распределение спиновой плотности в соединениях **1а–1в**, рассчитанное методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p).



Рис. 3. Типичное распределение спиновой плотности (α – спин вверх, β – спин вниз) в электронных состояниях с "нарушенной симметрией" соединений **2а**–**в** и **3а**–**в**, рассчитанное методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p).



Рис. 4. Схематическое представление ожидаемых каналов обмена в соединениях 2а-в и 3а-в.

Соелинение $N_{U}[35]$ $N_{U}[36]$ 2.01 2.00 1a 1б 2.02 2.00 1в 2.01 2.00 2.91 2.88 2a 2б 3.21 3.31 2в 3.25 3.35 3.77 3a 3.87 3б 3.79 3.89 3в 3.83 3.90

Таблица 2. Значения эффективного количества неспаренных электронов (N_U) в соединениях **1–3**, вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

на близки к предсказанным в структурах **2а–в** на основе гептацена (табл. 1).

Для количественной оценки способности рассмотренных соединений стабилизироваться в тетрарадикальном (тетрарадикалоидном) состоянии выполнен расчет эффективного числа неспаренных электронов. С этой целью применены два наиболее часто используемых подхода, основанных на анализе натуральных орбиталей низкоспиновых (синглетных) состояний [35, 36]. В соответствии с ожиданиями оба метода предсказывают наличие в соединениях 1а-в двух неспаренных электронов, что хорошо согласуется с отсутствием спиновой плотности на пентацене (табл. 2, рис. 2). Увеличение количества конденсированных колец до семи приводит к значениям индексов $N_{II} = 2.9 - 3.3$. Следовательно, в соединениях 2а-в имеется два типа парамагнитных центров: к первому принадлежат неспаренные электроны радикальных групп, а второй обусловлен бирадикалоидным состоянием гептаценового остова. Наибольшие значения эффективного числа неспаренных электронов предсказаны для систем на основе нонацена **3а–с**: вычисленные величины N_U лежат в интервале 3.8–3.9, что близко к ожидаемому в системах с четырьмя парамагнитными центрами.

Таким образом, выполненное методом DFT компьютерное моделирование органических молекул на основе аценов и стабильных радикалов показало, что увеличение количества конденсированных колец от 5 до 9 способствует переходу системы из бирадикального в тетрарадикалоидное состояние. Анализ магнитных свойств соединений **2a**, **б** и **3a**, **б** свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами радикалов и ферромагнитного обмена между парамагнитными центрами аценов и радикальных групп. Предсказанные слабые каналы обмена, различающиеся по природе, позволяют ожидать существование в рассмотренных соединениях спиновой запутанности, что открывает перспективы их использования в органической спинтронике. Развитая в работах [18, 19] методология введения различных радикальных групп в молекулы аценов и успешная сборка на металлической подложке нонацена [37] указывают на возможность получения предсказанных тетрарадикалоидных систем.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ratera I., Veciana J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 303–349. https://doi.org/10.1039/C1CS15165G
- Jousselin-Oba T., Mamada M., Marrot J., Maignan A., Adachi C., Yassar A., Frigoli M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 9373–9381. https://doi.org/10.1021/jacs.9b03488
- Herrmann C., Solomon G.C., Ratner M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 3682–3684. https://doi.org/10.1021/ja910483b
- 4. Zimmerman P.M., Bell F., Casanova D., Head-Gordon M. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19944–19952. https://doi.org/10.1021/ja208431r
- Smith M.B., Michl J. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6891–6936. https://doi.org/10.1021/cr1002613
- Berg O., Chronister E.L., Yamashita T., Scott G.W., Sweet R.M., Calabrese J. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2451–2459. https://doi.org/10.1021/jp984066g
- Abe M. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 7011–7088. https://doi.org/10.1021/cr400056a
- Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1051–1093. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n11ABEH004093
- Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Y., Bogomyakov A.S., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Shundrina I.K., Zaytseva E.V., Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20704–20710. https://doi.org/10.1002/anie.202010041
- Slota M., Keerthi A., Myers W.K., Tretyakov E., Baumgarten M., Ardavan A., Sadeghi H., Lambert C.J., Narita A., Müllen K., Bogani L. // Nature. 2018. V. 557. P. 691–695. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0154-7

- Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Терентьев А.О., Крылов И.Б., Магдесиева Т.В., Мажукин Д.Г., Грицан Н.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 2. RCR5025. https://doi.org/10.1070/RCR5025
- Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Yu., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 21. P. 8164–8176. https://doi.org/10.1021/jacs.1c02938
- 13. *Gopalakrishna T.Y., Zeng W., Lu X., Wu J. //* Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 2186–2199. https://doi.org/10.1039/C7CC09949E
- 14. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Boldyrev A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 1288–1298. https://doi.org/10.1039/C9CP05922A
- 15. *Тен Ю.А., Трошкова Н.М., Третьяков Е.В. //* Успехи химии. 2020. Т. 89. № 7. С. 693–712. https://doi.org/10.1070/RCR4923
- Чапышев С.В., Корчагин Д.В., Мисочко Е.Я. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 1. С. 39–69. https://doi.org/10.1070/RCR4965
- 17. Овчаренко В.И., Кузнецова О.В. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1261–1273. https://doi.org/10.1070/RCR4981
- Chernick E.T., Casillas R., Zirzlmeier J., Gardner D.M., Gruber M., Kropp H., Meyer K., Wasielewski M.R., Guldi D.M., Tykwinski R.R. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 2. P. 857–863. https://doi.org/10.1021/ja510958k
- Ito A., Hinoshita M., Kato K., Teki Y. // Chem. Lett. 2016. V. 45. P. 1324–1326. https://doi.org/10.1246/cl.160697
- Shimizu A., Ito A., Teki Y. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 2889–2892. https://doi.org/10.1039/C5CC09481J
- Kawanaka Y., Shimizu A., Shinada T., Tanaka R., Teki Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 6643– 6647. https://doi.org/10.1002/anie.201300595
- Basel B.S., Hetzer C., Zirzlmeier J., Thiel D., Guldi R., Hampel F., Kahnt A., Clark T., Guldi D.M., Tykwinski R.R. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 3854–3863. https://doi.org/10.1039/C9SC00384C
- Karlsson J.K.G., Atahan A., Harriman A., Tkachenko N.V., Ward A.D., Schaberle F.A., Serpa C., Arnaut L.G. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 1184–1197. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09961
- 24. Anthony J.E. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 5028– 5048. https://doi.org/10.1021/cr050966z
- Teki Y., Toichi T., Nakajima S. // Chem. Eur. J. 2006. V.12. P. 2329–2336. https://doi.org/10.1002/chem.200500981
- Bendikov M., Duong H.M., Starkey K., Houk K.N., Carter E.A., Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126.

P. 7416–7417. https://doi.org/10.1021/ja048919w

- Gao X., Hodgson J.L., Jiang D., Zhang S.B., Nagase S., Miller G.P., Chen Z. // Org. Lett. 2011. V. 13. P. 3316– 3319. https://doi.org/10.1021/ol201004u
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648– 5652. https://doi.org/10.1063/1.464913
- 29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobavashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian-16. Revision A. 03. Wallingford: Gaussian, 2016.
- 30. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 30. P. 6562–6570. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02794
- Старикова А.А., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Болдырев А.И., Минкин В.И. // ДАН. 2018. Т. 478. № 4. С. 419–424. https://doi.org/10.7868/S0869565218040096
- Yang Y., Davidson E.R., Yang W. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2016. V. 113. P. E5098–E5107. https://doi.org/10.1073/pnas.1606021113
- Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737–5743. https://doi.org/10.1063/1.440939
- 34. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamanaka S., Okumura M., Yamaguchi K. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343–347. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023
- 35. Head-Gordon M. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 508–511. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00422-6
- 36. Staroverov V.N., Davidson E.R. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 161–168. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01088-5
- Tönshoff C., Bettinger H.F. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 3193–3212. https://doi.org/10.1002/chem.202003112

СТАРИКОВ и др.

ORGANIC POLYRADICALS BASED ON ACENES. COMPUTATIONAL MODELING

A. G. Starikova,[#], M. G. Chegerev^a, A. A. Starikova^a, and Academician of the RAS V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation [#]E-mail: agstarikov@sfedu.ru

New organic polyspin molecules constructed on the basis of acenes and stable radicals (1,2,3,5-dithiadiazolyl, 1,5-dimethyl-6-oxo-verdazyl and (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl were predicted by means of quantum-chemical calculations. Among the studied tetraradical systems, the structures characterized by antiferromagnetic exchange interactions between the unpaired electrons of the radical substituents and ferromagnetic coupling of paramagnetic centers of the acenes and radical groups were revealed.

Keywords: acenes, stable radicals, magnetic properties, quantum-chemical calculations

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 541.1

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2022 г. И. В. Благодатских^{1,*}, О. В. Вышиванная¹, К. Е. Чекуров¹, А. И. Барабанова¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 12.11.2021 г. После доработки 17.02.2022 г. Принято к публикации 22.02.2022 г.

Изучена взаимосвязь между структурой растворов амфифильных диблок- и статистических сополимеров 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксилэтиметакрилата в смешанных растворителях и краевыми углами смачивания поверхностей, обработанных такими растворами. Методом рассеяния света впервые исследованы растворимость и структурообразование гомо- и сополимеров в смешанных растворителях, определены области существования молекулярных растворов и макрофазного расслоения. Методом электронной микроскопии изучена структура тонких пленок, полученных из разных растворов.

Ключевые слова: амфифильные диблок-сополимеры, 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, микрофазное расслоение, мицеллярные растворы

DOI: 10.31857/S2686953522020030

введение

В нашей работе [1] впервые были получены амфифильные диблоксополимеры (ДС) 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ФГЭМА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и супергидрофобные тканевые покрытия на их основе. Было показано, что покрытия из ДС демонстрируют более высокие значения краевых углов (КУ) смачивания водой и более низкие значения гистерезиса КУ, а также более высокое содержание фтора на поверхности хлопковой ткани, чем покрытия из гомополимера ПФГЭМА. Эти результаты, совместно с результатами исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии, позволили сделать вывод, что при формировании покрытий из ДС реализуется состояние Касси [2], обусловленное наношероховатостью поверхности и высоким поверхностным содержанием фтора. Для нанесения по-

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия лимерного покрытия применяли процедуру пропитки ткани раствором полимера с последующим отжигом при температуре выше температуры стеклования для получения равновесной структуры.

Известно [3-6], что характер структуры пленок из блок-сополимеров с несовместимыми блоками в значительной степени зависит от способа формирования пленки, в частности, от использованного растворителя. Так, он может кардинально меняться при переходе от растворителя, термодинамически хорошего для одного блока, к растворителю, хорошему для другого блока. Получение молекулярных растворов амфифильных блок-сополимеров с блоками, столь сильно различающимися по гидрофильно-гидрофобному балансу как синтезированные нами ДС, представляет собой непростую, но важную задачу для определения молекулярно-массовых характеристик полимеров. При этом для оптимизации структуры полимерного покрытия и придания ей наноразмерной шероховатости с максимально выраженными супергидрофобными характеристиками более выгодным может быть использование структурированного раствора с микрофазным расслоением. Исследование структуры растворов амфифильных блоксополимеров на основе фтор-содержащих мономеров до настоя-

^{*}E-mail: blago@ineos.ac.ru

Образец	Содержание ГЭМА, мол. %	M_w	M_w/M_n
ДС1	10	89900	1.65
CT1	10	68800	1.22
ПФГЭМА	0	35700	1.18
ПГЭМА	100	25400	1.38

Таблица 1. Молекулярные характеристики полимеров

щего времени представлено в литературе весьма ограниченно [7–9]. Растворы амфифильных ДС с высокофторированным блоком ПФГЭМА ранее не исследовались. Целью настоящей работы явилось выяснение взаимосвязи между водоотталкивающими свойствами покрытий из ДС и статистических сополимеров (СТ) аналогичного состава и структурообразованием этих полимеров в разных растворителях. Как показано ранее, наиболее выраженными супергидрофобными свойствами обладают ДС с наиболее высоким содержанием фторированных звеньев (90 мол. %), поэтому для данного исследования были выбраны сополимеры такого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Средние молекулярные массы (ММ) и молекулярно-массовые распределения ПФГЭМА, статистического (СТ1) и диблок-сополимера (ДС1) определены методом ГПХ относительно полистирола (ПС) на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором по методике [1], используя колонку PLgel MiniMix-С и смесь ТФТ : ДМФА (9 : 1 по объему) в качестве элюента. Для анализа ПГЭМА использовали колонку G-gel Hydro [10, 11] на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата, в качестве элюента использовали 0.025 М раствор LiCl в ДМФА.

Содержание звеньев ГЭМА в сополимерах определяли методом элементного анализа согласно следующим формулам:

$$\phi_{\rm OH} = \left(1 - \frac{\omega_{\rm F}^{\rm II}}{\omega_{\rm F}^{\rm M}}\right) \times 100\%$$
$$N_{\rm OH} = \frac{\phi_{\rm OH}}{M_{\rm OH}} / \left(\frac{\phi_{\rm F}}{M_{\rm F}} + \frac{\phi_{\rm OH}}{M_{\rm OH}}\right),$$

где ϕ_{OH} и ϕ_F — массовые доли ГЭМА и ФГЭМА в сополимере соответственно, ω_F^{Π} и ω_F^{M} — содержание атомов фтора в сополимере и мономере соответственно, M_{OH} и M_F — молярные массы ГЭМА и ФГЭМА соответственно, N_{OH} — мольная доля ПГЭМА в сополимере.

Эксперименты по статическому и динамическому рассеянию света (СРС-ДРС) проводили на приборе "PhotoCor Complex" (Россия), снабженном He–Ne лазером ($\lambda = 633$ нм, 10 мВт). Для приготовления растворов использовали свежеперегнанные трифтортолуол (ТФТ) и диметилформамид (ДМФА). Растворы обеспыливали фильтрованием через мембранный фильтр Millex PTFE с размером пор 0.45 мкм или стеклянный фильтр № 5. Распределение по размеру частиц рассчитывали по методу CONTIN. Гидродинамический радиус определяли из уравнения Стокса-Эйнштейна: $R_h = kT/6\pi\eta D$, где k – константа Больцмана, η – вязкость растворителя, $D = 1/\tau q^2 - \kappa o \Rightarrow \phi \phi \mu$ циент диффузии, τ – время релаксации, q – величина волнового вектора. Значения показателя преломления *n* и вязкости η смешанного растворителя рассчитывали аддитивно:

$$n = n_{\mathrm{Д}\mathrm{M}\Phi\mathrm{A}} \varphi_{\mathrm{J}\mathrm{M}\Phi\mathrm{A}} + n_{\mathrm{T}\Phi\mathrm{T}} \varphi_{\mathrm{T}\Phi\mathrm{T}},$$

 $\eta = \eta_{{\rm {\cal I}} M \Phi {\rm {A}}} \phi_{{\rm {\cal I}} M \Phi {\rm {A}}} + \eta_{{\rm {T}} \Phi {\rm {T}}} \phi_{{\rm {T}} \Phi {\rm {T}}},$

где $\varphi_{\rm ДМФА}$ и $\varphi_{\rm TФT}$ — массовые доли ДМФА и ТФТ в смеси соответственно. Аддитивность показателя преломления была подтверждена экспериментальным измерением *n* в смесях растворителей. Радиус инерции $R_{\rm g}$ определяли по методу Берри.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi НТ7700. Образцы наносили из растворов на медные сетки (200 меш), покрытые углеродной пленкой. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Покрытия из сополимеров получали погружением образцов хлопковой ткани в растворы ($c = 50 \text{ мг мл}^{-1}$) сополимеров в смеси растворителей ТФТ : ДМФА с разным соотношением как в присутствии сшивающего агента гексаметилендиизоцианата (ДЦ), так и без него по модифицированной методике [11] при комнатной температуре, а также нанесением растворов полимеров на тефлоновую пленку.

Гидрофобные свойства образцов хлопковой ткани оценивали по статическим КУ смачивания водой (θ^{H_2O}). Измерение КУ проводили методом сидящей капли (объемом 5 мкл) на приборе Kruss DSA 25 (Германия), точность 1°. Для каждого образца проводили измерения не менее 8 раз, полученные результаты усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики исследованных в данной работе ДС и СТ, а также использованных для сравнения гомополимеров, приведены в табл. 1.

Выбор растворителей для приготовления растворов сополимеров базировался на растворимости соответствующих гомополимеров. Так, фтор-

содержащий полимер ПФГЭМА растворим только во фторированных растворителях, в частности, в ТФТ, тогда как хорошими растворителями для полярного полимера ПГЭМА являются ДМФА, диметилсульфоксид, пиридин. В связи с этим для приготовления растворов ДС и СТ были использованы смеси ТФТ и ДМФА. В первую очередь мы оценили области растворимости гомополимеров в смешанных растворителях. Для этого использован метод титрования – добавления к раствору ПФГЭМА в ТФТ или к раствору ПГЭМА в ДМФА нерастворителя (ДМФА или ТФТ соответственно); при этом методом СРС-ДРС наблюдали изменения интенсивности рассеяния света (РС) и размера частиц. Опыты показали, что ПФГЭМА образует молекулярный раствор вплоть до содержания ДМФА 20 об. %, при дальнейшем повышении доли ДМФА происходит фазовое расслоение с выпадением осадка. ПГЭМА оставался в виде молекулярного раствора до 70% содержания ТФТ, затем наступало фазовое расслоение. Отметим, что в области молекулярных растворов измерить радиусы частиц и их ММ не представлялось возможным из-за очень низких интенсивностей РС, что обусловлено как довольно низкими ММ, так и очень низкими значениями инкремента показателя преломления для фторполимера (такой качественный вывод был сделан при анализе методом ГПХ и сравнении площадей пиков ПФГЭМА и ПС).

СРС-ДРС исследование ДС1 и СТ1 было проведено двумя методами: титрованием растворов в $T\Phi T$ (в случае CT1) или в смеси $T\Phi T : Д M \Phi A =$ = 90 : 10 (в случае ДС1, нерастворимого в чистом $T\Phi T$) путем добавления ДМ ΦA , а также непосредственным растворением в смесях выбранного состава (c = 1-2 мг мл⁻¹). Понятно, что при титровании происходило значительное уменьшение концентрации растворов, что сказывалось на величине интенсивности РС, однако, с повышением содержания ДМФА в смеси увеличивался инкремент показателя преломления, что влияло на интенсивность РС в противоположном направлении. Об изменениях в структуре растворов судили по резкому росту интенсивности РС (рис. 1а, б), а также по появлению частиц с достоверно измеряемым размером (рис. 1в, г). Область составов, характеризующуюся низкой интенсивностью РС и отсутствием измеряемых частиц, мы идентифицировали как область молекулярных растворов (рис. 1, область I). Видно, что эта область значительно шире для статистического сополимера. Различие в поведении ДС1 и СТ1 заключается также в типе фазового расслоения, которое приходит на смену молекулярным растворам. Если в случае ДС1 образуются устойчивые не менее двух недель агрегированные растворы, то в случае СТ1 образовавшиеся коллоидные системы начинают расслаиваться уже в процессе измерения. Это позволило нам соотнести области II (рис. 1в) с микрофазным расслоением несовместимых блоков, приводящим к мицеллоподобным агрегатам, а область III (рис. 1г) – с макрофазным расслоением. Анализ растворов ДС1, приготовленных при выбранных составах растворителя (содержание ДМФА 5, 55, 60, 65%), с измерением в широком диапазоне углов рассеяния, а также нерастворимость ДС1 при содержании ДМФА \geq 70% подтвердили предположение о разделении на области микрофазного и макрофазного расслоения.

На рис. 2 сравниваются распределения по размеру для ДС1 и СТ1 при содержании ДМФА 55%. В отличие от раствора ДС1, содержащего довольно монодисперсные мицеллы со средним $R_{\rm h}$ около 150 нм (табл. 2), растворы СТ1 характеризовались очень высокой неоднородностью по размеру с более высокими средними значениями R_h. Система была неустойчива, частичное осаждение и резкое падение среднего радиуса растворенных частиц наблюдали через сутки. О структуре мицелл ДС1 в области микрофазного расслоения можно судить по фактору асимметрии $R_{\rm s}/R_{\rm h}$ = = 1.6-2.0, который может характеризовать не сферические, но эллипсоидальные или червеобразные мицеллы. Таким образом, основное различие в поведении ДС и СТ одинакового состава заключается в типе фазового расслоения: если для ДС характерна узкая зона молекулярного растворения и широкая зона микрофазного расслоения, то для СТ – более широкая зона молекулярного растворения и макрофазное расслоение за ее пределами.

Результаты проведенных экспериментов позволили сделать обоснованный выбор оптимального состава растворителя, обеспечивающего молекулярную растворимость, для использования при определении молекулярных характеристик подобных блок- и статистических сополимеров, в частности, методом ГПХ.

Информацию о структурообразовании ДС и СТ на поверхности углеродной пленки при испарении различных по составу растворителей получили методом ПЭМ (рис. 3). Методика проведения исследования не позволяет говорить об однозначном соответствии между видимой в микроскопе структурой и структурой исходного раствора. По мере испарения растворителя с поверхности капли состав раствора меняется, происходит обогащение менее летучим компонентом растворителя -ДМФА. Поэтому, рассматривая изображения образцов ДС1, нанесенных из растворителей с разным содержанием ДМФА, можно видеть, что они, в главных чертах, аналогичны, и представляют собой результат микрофазного расслоения на области, богатые фторированным блоком (более темные), не растворимым в ДМФА, с размером



Рис. 1. Изменение интенсивности PC (а) и размеров агрегатов для ДС1 (в), а также изменение интенсивности PC (б) и размеров агрегатов для CT1 (г) в зависимости от содержания ДМФА в смеси ТФТ : ДМФА при титровании. Заштрихованные области: I – молекулярная растворимость, II – микрофазное расслоение, III – макрофазное расслоение.

порядка 100—450 нм, окруженные тонким слоем менее плотно упакованного полярного блока. При нанесении из раствора, содержащего 55% ДМФА, который соответствует области мицеллярных растворов, эта микрофазная структура оказывается зафиксированной на поверхности образца (рис. 36, средний диаметр микродомена 175 нм). При нанесении из раствора, содержащего 10% ДМФА, с молекулярно растворенным полимером при испарении происходит постепенный переход в область микрофазного расслоения и значительное объемное концентрирование, поэтому

микрокапли на изображениях оказываются меньшего размера с более сферической формой и несколько большим размером микродоменов фторированного блока (рис. 3а, средний диаметр 330 нм). Иная картина наблюдается при нанесении СТ1: на рис. 3в,г не видно следов микрофазного расслоения. При испарении молекулярного раствора в растворителе, содержащем 90% ТФТ, образуются мелкие, почти сферические однородные капли полимера. Изображение 3г для образца, полученного из раствора, содержащего 55% ДМФА, что соответствует началу макрофазного

Образец	ТФТ : ДМФА	с, мг мл ⁻¹	$R_{\rm h}$ ^{<i>a</i>} , нм	$R_{\rm g}$, нм	$R_{\rm g}/R_{\rm h}$
ДС1	35:65	1.6	159 ± 2	260 ± 10	1.64 ± 0.07
ДС1	45 : 55	1.0^{δ}	146 ± 2	291 ± 9	1.99 ± 0.06
		1.0^{6}	142 ± 3	271 ± 8	1.91 ± 0.06
ДС1	95 : 5	2.0	44 ± 3	92 ± 6	2.09 ± 0.15
CT1	45 : 55	1.75	513 ± 15	724 ± 22	1.41 ± 0.06
		1.0	290 ^{<i>в</i>} и 100000 ^{<i>в</i>}	-	_

Таблица 2. Характеристики агрегатов диблок- и статистических сополимеров

^{*a*} $R_{\rm h}$ получен из коэффициента диффузии *D*, определенного из угловой зависимости $1/\tau$ от q^2 . ^{*b*} Два независимых опыта. ^{*b*} $R_{\rm h}$ измерен под углом рассеяния 90°. расслоения раствора, отражает результат расслоения в виде полос различной формы от субмикронной до микронной ширины. Таким образом, результаты ПЭМ согласуются с данными РС о структуре растворов и типе фазового расслоения.

В табл. 3 представлены данные по измерению КУ для полимерных покрытий, нанесенных из растворов разного состава на различные поверхности: на гидрофобную тефлоновую поверхность, а также на гидрофильную хлопковую ткань как с добавлением сшивающего агента ДЦ, так и без него.

Как видно из табл. 3, нанесение ДС1 и СТ1 из растворов в смесях ТФТ : ДМФА разного состава на тефлоновую пленку, для которой КУ составляет 94°. улучшает ее поверхностные свойства. Величины КУ покрытий из СТ1 являются практически одинаковыми (104°-106°) вне зависимости от состава растворителя, из которого они отливаются. В случае покрытий из ДС1 увеличение содержания ТФТ в смешанном растворителе от 45 до 90 об. % повышает КУ покрытия от $106^{\circ} \pm 3^{\circ}$ до $113^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Такое различие в значениях КУ для покрытий из ДС, вероятно, можно объяснить формированием более выраженной наношероховатости с более совершенной микродоменной структурой при постепенном переходе к микрофазному расслоению в процессе испарении ТФТ из богатой этим растворителем смеси (по аналогии с результатами ПЭМ). Наблюдаемое постоянство КУ для СТ связано, по-видимому, с отсутствием микрофазного расслоения и формированием пленки однородной по составу (90 мол. % ФГЭМА-звеньев).

Весьма существенное повышение значений КУ на ткани, по сравнению с тефлоном, связано, очевидно, с реализацией состояния Касси на микрошероховатой поверхности ткани (толщина волокна ~10 мкм), покрытой фторсодержащим сополимером, который может придать дополнительную наношероховатость волокнам [11]. Без добавления сшивающего агента ДС и СТ связываются с поверхностью хлопковой ткани за счет формирования довольно слабых водородных связей между ОН-группами в звеньях ГЭМА и гидроксильными группами хлопковых волокон, а в Относительная интенсивность



Рис. 2. Распределения интенсивности РС по гидродинамическому радиусу для ДС1 (*1*) и ССТ1 (*2*) в смеси ТФТ : ДМФА = 45 : 55 при концентрации c = 1 мг мл⁻¹ (угол измерения 90°).

присутствии ДЦ между ними формируются сильные ковалентные связи. Таким образом, добавление ДЦ должно приводить к усилению адгезии между сополимерами и тканью, однако, может не оказывать влияния на репеллентные свойства покрытий, как было показано нами при исследовании покрытий из ДС на основе 2,3,4,5,6-пентафторстирола и ГЭМА [11]. Как видно из табл. 3, в данном случае присутствие ДЦ не повлияло на величину КУ. Наблюдаемое небольшое повышение КУ для покрытий из ДС1, по сравнению с покрытием из СТ1, вероятно, связано с микрофазным расслоением ДС и выраженной микродоменной структурой. Однако масштаб роста КУ от 146° до 149° значительно ниже по сравнению с увеличением этого показателя за счет наношероховатости покрытий на ткани по сравнению с гладкой гидрофобной тефлоновой пленкой.

Таким образом, в случае нанесения сополимеров на химически инертную поверхность поверхностные свойства определяются структурообразо-

Таблица 3. Статические углы смачивания водой (θ^{H_2O}) образцов пленки тефлона и хлопковой ткани, покрытых ДС1 и СТ1 из разных растворителей

Сополимер		ДС1		CT1	
ΤΦΤ : ДМФА, об. %		90:10	45 : 55	90:10	45 : 55
θ^{H_2O} , град	Тефлон	113 ± 3	106 ± 3	106 ± 4	104 ± 5
θ^{H_2O} , град	Хлопковая ткань (+ ДЦ) ^а	149 ± 3	149 ± 3	146 ± 3	146 ± 2
θ^{H_2O} , град	Хлопковая ткань	149 ± 4	149 ± 2	146 ± 2	146 ± 2

^а ДЦ добавлен в раствор сополимера в эквимольном относительно ГЭМА-звеньев количестве.



Рис. 3. ПЭМ изображения ДС1 в ТФТ : ДМФА = 90 : 10 (а), ДС1 в ТФТ : ДМФА = 45 : 55 (б), СТ1 в смеси ТФТ : ДМФА = 90 : 10 (в), СТ1 в смеси ТФТ : ДМФА = 45 : 55 (г).

ванием в растворах амфифильных сополимеров и типом фазового расслоения при постепенном удалении растворителя. В случае, если сополимеры могут связываться с подложкой за счет водородных или ковалентных связей, вклад формирующейся при этом наношероховатости в поверхностные свойства может оказаться более значительным, чем вклад микрофазного расслоения в растворах сополимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01359-П). Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Kabaeva N.M., Barakovskaya I.G., Buyanovskaya A.G., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2021. V. 496. № 1. P. 18–23. https://doi.org/10.1134/S0012500821010018

 Cassie A.B.D., Baxter S. // Trans. Faraday Soc. 1944.
 V. 40. P. 546–551. https://doi.org/10.1039/tf9444000546

- 3. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 10. С. 1871–1903. https://doi.org/10.1070/RC1977v046n10ABEH002186
- 4. Аскадский А.А., Андрющенко Т.А., Зубов П.И. // Усп. хим. 1984. Т. 53. № 8. С. 1380–1406. https://doi.org/10.1070/RC1984v053n08ABEH003124
- Xie C., Zhou Y., Zhou F., Wu H., Zou D., Fan X., Shen Z. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 295. P. 245–252. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.173
- 6. *Hamley J.P.* // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 11. P. 1161–1210. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.003
- Li Y., Zheng X., Zhu H., Wu K., Lu M. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46132–46145. https://doi.org/10.1039/C5RA06657C

- 8. *Tan B.H., Hussain H., Liu Y., He C.B., Davis T.P.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2361–2368. https://doi.org/10.1021/la902816b
- Koiry B.P., Chakrabarty A., Singha N.K. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 15461–15468. https://doi.org/10.1039/C4RA14151B
- 10. Tennikova T.B., Horak D., Svec F., Kolar J., Coupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // J. Chromatogr. A.

1988. V. 435. P. 357-362. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)82196-8

 Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R.// J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. e49714. https://doi.org/10.1002/app.49714

PROPERTIES OF SOLUTIONS OF AMPHIPHILIC DIBLOCK AND RANDOM COPOLYMERS OF 2-(PERFLUOROHEXYLETHYL)METHACRYLATE AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND COATINGS BASED ON THEM

I. V. Blagodatskikh^{*a*,#}, O. V. Vyshivannaya^{*a*}, K. E. Chekurov^{*a*}, A. I. Barabanova^{*a*}, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{*a*,*b*}

^a A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^b Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: blago@ineos.ac.ru</sup>

The correlation between the structure of solutions of amphiphilic diblock- and random copolymers of 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate in mixed solvents and water contact angles of surfaces treated with such solutions has been studied. For the first time, the solubility and the structuring of homo- and copolymers in mixed solvents, the regions of molecular solubility and the regions of microphase and macrophase separation were analyzed by light scattering. The structure of thin films obtained from different solutions was also characterized by electron microscopy.

Keywords: amphiphilic diblock-copolymers, 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate, microphase separation, micellar solutions

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 539.2

СИНТЕЗ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТАКРИЛОИЛАМИНОГАЛАКТОЗЫ

© 2022 г. О. Н. Журавская¹, О. А. Доммес¹, О. В. Окатова¹, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин¹, Г. М. Павлов^{1,*}

> Поступило 11.11.2021 г. После доработки 10.02.2022 г. Принято к публикации 09.03.2022 г.

Полиметакрилоиламиногалактоза была синтезирована модифицированным методом, позволяющим увеличить выход полимерного вещества. Образцы и фракции были изучены методами молекулярной гидродинамики. Гидродинамические характеристики позволили оценить молекулярные массы, получить скейлинговые соотношения и сведения о равновесной жесткости макромолекул.

Ключевые слова: полиметакрилоиламиногалактоза, синтез, гидродинамические свойства макромолекул, равновесная жесткость

DOI: 10.31857/S2686953522020091

Изучение углеводов и углеводсодержащих систем сформировалось как ветвь науки, называемая *Glycoscience* [1]. Частью этого направления является исследование высокомолекулярных соединений, содержащих сахара. В последние десятилетия резко возрос интерес к полисахаридам и полисахаридным системам, благодаря их важной роли в тонких биологических процессах, протекающих в живых организмах. Кроме того, полисахариды являются экологически чистыми, возобновляемыми веществами, которые находят применение в биоинженерии, медицине и многих традиционных технологиях. В настоящее время установлена ключевая роль гликополимеров в тонких специфических биологических процессах, таких, например, как иммунный ответ и распознавание клеток в живом организме [2]. Большие перспективы для медико-биологического применения имеют синтетические водорастворимые полимеры, содержащие те или иные углеводы в боковых цепях, которые также называют гликополимерами или поливинилсахаридами [3-5]. Синтетические поливинилсахариды, содержащие остатки сахаров в боковой цепи, так же, как природные сахаросодержащие системы, обнаруживают сильный гликокластерный эффект за счет остатков сахаров, расположенных на опреде-

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия

* *E-mail:* georges.pavlov@mail.ru

ленном расстоянии от основной цепи полимера и обладающих достаточной подвижностью. В результате гликополимеры проявляют биологические функции в процессах распознавания клеток за счет нековалентных связей с лектинами, белками, находящимися на поверхности клеток [6, 7]. Гомо- и сополимеры винилсахаридов с *N*-виниламидами обладают иммуномодулирующей активностью [8, 9]. Поливинилсахариды подобны гребнеобразным полимерам, в которых массовая доля сахаридов составляет бо́льшую часть макромолекулы.

Значительная часть публикаций касается исследования поливинилсахаридов, содержащих глюкозный остаток в боковой цепи. Поливинилсахариды на основе галактозы практически не изучены.

В настоящей работе исследовали поливинилсахарид — полиметакрилоиламиногалактозу. Следует отметить, что содержащие галактозу системы находят биомедицинское применение при лечении некоторых патологий [10, 11].

Метакрилоиламиногалактозу (МаГал) синтезировали путем ацилирования галактозамина хлорангидридом метакриловой кислоты по модифицированному методу, описанному в [12], с выходом 91 мас. %. Полученный мономер очищали перекристаллизацией из этилового спирта, $T_{nn} =$ = 199–200°С. Полимеризацию МаГал проводили с использованием инициатора 2,2-азобис(2-метилпропионамидиндигидрохлорида) в воде в запаянных ампулах под аргоном при $T = 65^{\circ}$ С в течение суток. Полученный полимер, полимета-



Рис. 1. Структурная формула ПМаГал.

крилоиламиногалактозу (ПМаГал), выделяли осаждением в метанол, очищали переосаждением из воды в метанол. Затем образец фракционировали в системе вода—ацетон на 6 фракций. Структурная формула ПМаГал приведена на рис. 1.

Фракции ПМаГал были изучены методами молекулярной гидродинамики в водных разбавленных растворах. Методы и приемы обработки первичных экспериментальных данных приведены в работе [13].

В результате гидродинамических исследований были получены значения коэффициентов седиментации s_0 и поступательной диффузии D_0 , а также характеристической вязкости [η], экстраполированные на нулевую концентрацию и зависящие от размеров и молекулярной массы M трущихся макромолекул. Молекулярные массы рассчитаны, согласно уравнению Сведберга, по коэффициентам s_0 и D_0 . Массив гидродинамического инварианта A_0 : A_0 =

Таблица 1. Гидродинамические характеристики фракций ПМаГал в воде при 25°С

N⁰	['n], cm³ r ⁻¹	$D \times 10^7$, cm ² c ⁻¹	$s_0 imes 10^{13}, c$	$M_{ m sD} imes 10^{-3}$, f mojtb $^{-1}$	$A_0 \times 10^{10},$ ${ m r~cm^2~c^{-2}~K^{-1}~momb^{-1/3}}$
1	176	0.64	23.6	2780	3.26
2	143	0.78	23.2	2240	3.45
3	81	1.1	15.3	1050	3.12
4 ^{<i>a</i>}	50	1.9	10.1	400	3.33
5	41	2.0	10.7	400	3.29
6	17	3.9	5.7	110	3.11
7	6.8	9.0	3.1	26	3.19

^а Исходный нефракционированный образец.



Рис. 2. Логарифмические зависимости характеристических вязкостей [η] (*1*), коэффициентов седиментации s_0 (*2*) и диффузии D_0 (*3*) от молекулярной массы для фракций ПМаГал.

= $R[s_0][\eta]^{1/3}M^{-2/3} = (R[D_0]^2[s_0][\eta])^{1/3}$, где R – газовая постоянная. Оказалось, что среднее значение $A_0 = (3.25 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ г см² с⁻² К⁻¹ моль^{-1/3}. Гидродинамические характеристики молекул ПМаГал приведены в табл. 1. Значения А₀ свидетельствуют о хорошей согласованности результатов, полученных независимыми методами. Убедившись в адекватности величины гидродинамического инварианта, можно переходить к дальнейшей молекулярной интерпретации гидродинамических данных. Были получены корреляционные соотношения между М и гидродинамическими характеристиками в более чем 100-кратном интервале молекулярных масс, известные как соотношения Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады (скейлинговые уравнения) (рис. 2):

$$[\eta] = K_{\eta} M^{b_{\eta}} = 5.77 \times 10^{-3} M^{0.69 \pm 0.02}, \quad r_{1} = 0.9981$$
$$D_{0} = K_{D} M^{b_{D}} = 2.57 \times 10^{-4} M^{-(0.557 \pm 0.008)},$$
$$r_{3} = -0.9994$$
$$s_{0} = K_{s} M^{b_{s}} = 3.41 \times 10^{-15} M^{0.440 \pm 0.009},$$
$$r_{2} = 0.9990,$$

где *r* — коэффициенты линейной корреляции соответствующих построений.

Скейлинговые индексы b_{η} , b_{D} или b_{s} , с учетом погрешности их определения, коррелируют между собой согласно соотношению $|b_{D}| = (b_{\eta} + 1)/3$ [13]. Соотношение $|b_{D}| + b_{s} = 1$ при таком способе определения молекулярной массы является тривиальным, свидетельствующим об отсутствии ошибок в расчетах молекулярной массы. Величи-



Рис. 3. Зависимости коэффициента седиментации *s* (а) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (б) от $M^{(1-\epsilon)/2}$, используемые для оценок длины статистического сегмента (персистентной длины) и гидродинамического диаметра в соответствии с теорией Грея—Блюмфельда—Хирста.

ны b_{η} , b_{D} и b_{s} отличаются от значения 1/2 и характерны для макромолекулярных цепей, проявляющих внутрицепные объемные эффекты.

В связи с этим дальнейшую интерпретацию гидродинамических характеристик, полученных для цепей ПМаГал, проводили на основе теории [14], учитывающей влияние на поступательное трение макромолекулярных цепей как внутрицепных объемных эффектов, так и эффектов внутримолекулярного протекания. Для коэффициента скоростной седиментации на основе результатов работы [14] было получено следующее соотношение:

$$[s] P_0 N_{\rm A} =$$

= [3/(1-\epsilon)(3-\epsilon)](M_{\rm L}^{(1+\epsilon)/2}/A^{-(1-\epsilon)/2})M^{(1-\epsilon)/2} +
+ (M_{\rm L}P_0/3\pi)[\ln(A/d) - \phi(\epsilon)],

где $[s] \equiv s_0 \eta_0 / (1 - v\rho_0)$ – характеристический коэффициент седиментации, η_0 – вязкость растворителя, $(1 - v\rho_0)$ – фактор плавучести, v – парциальный удельный объем, ρ – плотность растворителя, ε – термодинамический параметр $\varepsilon = (2b_\eta - 1)/3 = 2b_D - 1$, равный в нашем случае 0.12, $P_0 = 5.11$ – гидродинамический параметр Флори, N_A – число Авогадро, $\varphi(\varepsilon) = 1.431 + 2.64\varepsilon + 4.71\varepsilon^2$, M – молекулярная масса, M_L – масса единицы длины цепи, A – сегмент Куна, $\varphi(\varepsilon)$ – свободный член, описывающий молекулярное протекание.

Вискозиметрические данные интерпретировали, производя замену переменных $[s]N_AP_0 = (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}$, где гидродинамический параметр Флори $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль⁻¹. Такая замена переменных предполагает неизменность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения [15]. На рис. За,б приведены построения, интерпретирующие характеристики поступательного и вращательного трения цепей ПМаГал в разбавленных растворах.

По результатам изучения поступательного трения макромолекул ПМаГал получены следующие оценки их конформационно-молекулярных характеристик: длина статистического сегмента Куна $A_{\rm f} = (43 \pm 3) \times 10^{-8}$ см и гидродинамический поперечник цепей $d_{\rm f} = (10 \pm 6) \times 10^{-8}$ см, соответственно, по анализу результатов вращательного трения: $A_{\eta} = (31 \pm 1) \times 10^{-8}$ см и $d_{\eta} = (4 \pm 1.5) \times 10^{-8}$ $\times 10^{-8}$ см. Некоторое различие в величинах $A_{\rm f}$ и A_n является отражением расхождения теоретического значения гидродинамического инварианта $A_0^{\rm th} = k P_0 / \Phi_0^{1/3} = 3.84 \times 10^{-10}$ и его среднего экспериментального значения $A_0 = 3.25 \times$ $\times 10^{-10}$ г см² с⁻² К⁻¹ моль^{-1/3}. Полученные оценки равновесной жесткости позволяют отнести макромолекулы ПМаГал к гибкоцепным полимерам.

Впервые в широком интервале молекулярных масс изучены гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики макромолекул поливинилсахарида — полиметакрилоиламиногалактозы, полимера, который может быть отнесен к продуктам зеленой химии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

СИНТЕЗ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Solís D., Bovin N.V., Davis A.P., Jiménez-Barbero J., Romero A., Roy R., Smetana K. Jr., Gabius H.-J. // Biochim. Biophys. Acta. 2015. V. 1850. P. 186–235. https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2014.03.016
- Kochetkov N.K. // Rus. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 9. P. 735–768. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n09ABEH000229
- Pramudya I., Chung H. // Biomater. Sci. 2019. № 7. P. 4848–4872.
 - https://doi.org/10.1039/C9BM01385G
- Martinez-Bailen M., Galbis E., Carmona A.T., de-Paz M.-V., Robina I. // Eur. Polym. J. 2019. V. 119. P. 213–221. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.07.027
- Pelras T., Loos K. // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 117. P. 101393. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101393
- Lundquist J.J., Toone E.J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 555–578. https://doi.org/10.1021/cr000418f
- Ting S.R.S., Chen G., Stenzel M.H. // Polym. Chem. 2010. № 1. P. 1392–1412. https://doi.org/10.1039/C0PY00141D

- Panarin E.F., Belokhvostova A.T., Ivanova N.P., Potapenkova L.S. // Immunology. 1999. № 2. P. 26– 28.
- Panarin E.F., Ivanova N.P., Belokhvostova A.T., Potapenkova L.S. // Pharm. Chem. J. 2002. V. 36. № 4. P. 184–187. https://doi.org/10.1023/A:1019880504533
- 10. *Huang K.-W., Lai Y.-T., Chern G.-J., Huang S.-F., Tsai C.-L., Sung Y.-C., Chiang C.-C., Hwang P., Ho T.-L., Huang R.-L., Shiue T.-Y., Chen Y., Wang S.-K. //* Biomacromolecules. 2018. V. 19. № 6. P. 2330–2339. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00358
- 11. *Wang Y., Hong C.-Y., Pan C.-Y.* // Biomacromolecules. 2013. V. 14. № 5. P. 1444–1451. https://doi.org/10.1021/bm4003078
- Pavlov G.M., Korneeva E.V., Mikhailova N.A., Ivanova N.P., Panarin E.F. // Polym. Sci. Ser. A. 1993. V. 35. № 10. P. 1376–1379.
- Pavlov G.M. Different levels of self-sufficiency of the velocity sedimentation method in the study of linear macromolecules. In: Uchiyama S., Arisaka F., Stafford W.F., Laue T. (Eds.) Analytical ultracentrifugation. Springer, Tokyo, 2016. P. 269–307. https://doi.org/10.1007/978-4-431-55985-6_14
- Gray G., Bloomfield V., Hearst J. // J. Chem. Phys.1967. V. 46. № 4. P. 1493–1498. https://doi.org/10.1063/1.1840879
- Pavlov G.M., Panarin E.F., Korneeva E.V., Kurochkin E.V., Baikov V.E., Uschakova V.N. // Polym. Sci. U.S.S.R. 1990. V. 32. № 6. P. 1119–1126. https://doi.org/10.1016/0032-3950(90)90166-4

SYNTHESIS AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF POLYMETHACRYLOYLAMINOGALACTOSE MACROMOLECULES

O. N. Zhuravskaya^{*a*}, O. A. Dommes^{*a*}, O. V. Okatova^{*a*}, Corresponding Member of the RAS E. F. Panarin^{*a*}, and G. M. Pavlov^{*a*,#}

^a Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation [#]E-mail: georges.pavlov@mail.ru

Polymethacryloylaminogalactose was synthesized by a modified method, which increased the yield of the polymer substance. Samples and fractions were studied by molecular hydrodynamics methods. Molecular masses, scaling relations as well as information on equilibrium rigidity of macromolecules were obtained from hydrodynamic characteristics.

Keywords: polymethacryloylaminogalactose, synthesis, hydrodynamic properties of macromolecules, equilibrium rigidity

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 544.5, 547.022

ТРАНСФОРМАЦИИ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ⁶⁰Со

© 2022 г. Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова¹, А. А. Занин^{1,*}, Е. Г. Кривобородов¹

Поступило 20.12.2021 г. После доработки 28.01.2022 г. Принято к публикации 31.01.2022 г.

Впервые проведено исследование сравнительной устойчивости ионных жидкостей, содержащих алкилзамещенные катионы имидазолия и фосфония, под воздействием гамма-излучения (источник – нуклид ⁶⁰Co) в одинаковых условиях. Показано, что при воздействии гамма-излучения ⁶⁰Co (значение поглощенной дозы до 550 кГр) в присутствии кислорода воздуха фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости проявляют высокую радиолитическую стабильность. В указанных условиях выход радиолитических продуктов составляет не более 1 мас. %. Вместе с тем отмечено радиолитическое окрашивание имидазолиевых ионных жидкостей, чего не наблюдается в случае фосфониевых, в интервале исследованных значений поглощенной дозы. На основании ИК-, УФ-, ¹Н ЯМР-спектроскопии и известных литературных данных выдвинуто предположение о наиболее вероятных механизмах трансформации имидазолиевых катионов ионной жидкости под воздей-ствием гамма-излучения.

Ключевые слова: ионные жидкости, имидазолиевые ионные жидкости, фосфониевые ионные жидкости, гамма-излучение, радиолитическая трансформация

DOI: 10.31857/S2686953522020078

введение

В настоящее время одним из актуальных направлений исследований в химической технологии является поиск новых подходов к экстракции металлов из отработавшего ядерного топлива (OЯT) [1, 2]. Промышленная переработка ОЯТ осуществляется в нескольких странах, включая Францию, Великобританию, Россию, Японию, Индию и Китай, с использованием процесса извлечения плутония и урана PUREX (*plutonium uranium reduction extraction*). PUREX – это процесс экстракции растворителем с применением трибутилфосфата (C₄H₉O)₃PO (ТБФ, 30% в керосине) для селективного извлечения Pu(IV) и U(VI) из ОЯТ, растворенного в 3–6 М азотной кислоте [3–5].

ТБФ считается относительно хорошим экстрагентом, так как он дешев и селективен в отношении Am(IV) и Am(VI), по сравнению с Am(III) и Am(V). Он также гидролитически стабилен в сильнокислой среде, что необходимо для этого процесса. Однако ТБФ не является радиолитически стабильным и разлагается с образованием преимущественно дибутилфосфата (ДБФ). Это мешает отделению U(VI) и Pu(IV) друг от друга и от продуктов их деления, поскольку ДБФ имеет отличные от ТБФ характеристики, влияющие на процесс экстракции [4].

Помимо этого, ТБФ имеет и другие недостатки, такие как довольно высокая вязкость (3.41 П при 298 К) и плотность (0.973 г см⁻³), близкая по значению к плотности воды, что значительно осложняет процесс разделения фаз. С учетом данных обстоятельств появляется потребность в использовании инертных разбавителей, таких как парафиновые углеводороды, синтин, четыреххлористый углерод, бензол или керосин. При этом снижаются коэффициенты распределения плутония [5].

Также ТБФ – это легковоспламеняющаяся жидкость, пары которой образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При попадании в глаза вызывает сильно выраженное раздражение, может вызвать сонливость и головокружение. Предполагается, что данное вещество может вызывать онкологические заболевания. При попадании в окружающую среду вещество весьма токсично для водных организмов – предельно допустимая концентрация в воде рыбохозяйственного назначения ПДК_{р.х.} = 0.01 мг л⁻¹ [5].

В связи с вышесказанным в последние время интенсифицировались поиски альтернативы

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

^{*}E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

ТБФ как экстрагирующего агента в PUREX-процессе [4, 5].

Привлекательным кандидатом на данную роль являются ионные жидкости (ИЖ), обладающие рядом уникальных физико-химических характеристик, таких как широкое электрохимическое окно, низкое давление пара, высокая сольватирующая способность по отношению ко многим веществам, возможность настраивать физические и химические свойства ИЖ путем сочетания различных катион-анионных пар [6].

Одним из наиболее важных аспектов в данной связи является исследование устойчивости ИЖ под воздействием ионизирующего излучения. Работы в этом направлении начались еще полвека назал с исследования процессов у-радиолиза расплавленных нитратов Na, K и Ag [7]. Интерес к поведению ИЖ под воздействием ү-излучения значительно возрос в начале 2000-х годов. В работе [8] D. Allen и соавт. наблюдали значительное изменение окраски хлорида 1-гексил-3-метилимидазолия [C₆mim]Cl и нитрата 1-бутил-3-метилимидазолия [C_4 mim]NO₃ - с бесцветной до темно-красной — под воздействием у-излучения ⁶⁰Со (при значениях поглощенной дозы до 400 кГр). Данное обстоятельство способствовало дальнейшей концентрации внимания исследователей на объяснении явления радиолитического потемнения имидазолиевых ИЖ. Так, в работе [9] исследовано поведения гидрофобных хлорида $[C_4 mim]Cl$, гексафторфосфата $[C_4 mim]PF_6$ и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3метилимидазолия [C₄mim][NTf₂] под действием γ-излучения ¹³⁷Cs (при поглощенной дозе более 1200 кГр) в инертной атмосфере Ar и на воздухе, а также с добавлением воды, в целях идентификации природы радиолитического изменения цвета ИЖ. Посредством комплекса методов физикохимического анализа (электронная и ¹Н ЯМРспектроскопия, масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем) было установлено, что присутствие кислорода и воды не оказывает значимого влияния на радиолитическое потемнение образцов. Авторы связали изменение окраски с трансформацией катионов ИЖ под действием у-излучения ¹³⁷Сѕ и образованием радикалов с различными временами жизни. Необходимо отметить, что в большинстве работ, посвященных данной тематике, радиационно-химический выход радиолитических продуктов оценивался как крайне низкий [10-20] (например, 1×10^{-7} моль Дж⁻¹ [20]).

В дальнейшем представителями различных научных групп были предприняты попытки установления механизма радиолиза имидазолиевых ИЖ. Так, например, в работе [21] Ү. Wang и соавт. использовали бис(2-прополокси)каликс-[4]краун-6 (БПК6) в качестве добавки в растворы исследуемых имидазолиевых ИЖ в целях даль-

нейшего определения продуктов у-радиолиза (источник — ¹³⁷Cs) ИЖ посредством сопоставления результатов РФЭС и квантово-химических расчетов при использовании теории функционала плотности (DFT) на уровне теории B3LYP/6-31G(d). В результате путем определения и расчетов энергетических различий между замещенными радиолитическими продуктами с различными сайтами замещения были идентифицированы продукты үрадиолиза в системах БПК6–ИЖ. На основании работы Y. Wang и ряда других работ [8–20] было выдвинуто несколько предположений о механизме радиолитической трансформации имидазолиевых ИЖ. Однако однозначно механизм пока не установлен, что обусловливает актуальность продолжения исследований в данном научном направлении.

Следует отметить, что исследований радиолитической стабильности ИЖ с катионами, отличными от имидазолиевых, насчитывается не так много. В работе [22] было рассмотрено влияние у-излучения ⁶⁰Со на физико-химические свойства фосфониевых ИЖ. Результаты показали, что фосфониевые ИЖ на примере бромида [P₁₄₆₆₆]Br⁻, дицианамида [P₁₄₆₆₆][DCA], бис(трифторметилсульфонил)имида тетрадецилтригексилфосфония [P₁₄₆₆₆][NTf₂], метилсульфата трибутилметилфосфония [P₄₄₄₁][MeSO₄] и тосилата триизобутилметилфосфония [PTiBMe][TsO] относительно устойчивы к радиолитической деградации. Однако при высоких поглощенных дозах (768 кГр) образуются измеримые количества низкомолекулярных органических соединений, возникновение которых авторы связывают с радиолитической диссоциацией связи Р-С в катионной части ИЖ.

Таким образом, можно констатировать, что по имеющимся в открытых источниках экспериментальным данным трудно оценить относительную устойчивость ИЖ с различными катионами, а также судить о механизме их радиолитической деградации. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование сравнительной устойчивости имидазолиевых и фосфониевых ИЖ под воздействием γ -излучения ⁶⁰Со при одинаковых условиях (поглощенная доза 550 кГр, присутствие кислорода воздуха, степень чистоты ИЖ, достигаемая при коммерческом синтезе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали следующие ионные жидкости фирмы Merck (Германия): трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C_4 mim][SO_3CF_3], 99.9%), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C_4 mim][BF_4], 99.9%); и фирмы Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. (Япония): тетрафторборат 3-бутилдодецилфосфония ([P_{44412}][BF_4], 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутилоктилфосфония ($[P_{4448}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутилдодецилфосфония ($[P_{44412}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутилметилфосфония ($[P_{4441}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-этилоктилфосфония ($[P_{2228}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-этилдодецилфосфония ($[P_{22212}][NTf_2]$, 98%), тетрафторборат 3-бутилоктилфосфония ($[P_{4448}][BF_4]$, 98%).

Облучение ИЖ γ -квантами ⁶⁰Со (энергия 1.25 МэВ) проводили на установке МРХ- γ -100. Мощность поглощенной дозы P = 400 Гр мин⁻¹, поглощенная доза D = 550 кГр. Дозиметрический контроль осуществляли с помощью дозиметра Фрикке марки СЕМ DT-9501 с пересчетом на реакционную систему.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении исследуемых ИЖ γ-квантами ⁶⁰Со до поглощенной дозы 550 кГр было отмечено изменение цвета образцов имидазолиевых ИЖ с бесцветного на темно-красный, что также наблюдалось в ряде предшествующих работ [8–21, 23–28]. Фосфониевые ИЖ в таких условиях облучения оставались бесцветными или слабожелтыми. В ИК-спектрах, зарегистрированных для всех исследованных образцов до и после облучения, значимых отличий выявлено не было, также, как и в ¹Н ЯМР-спектрах. В табл. 1 приведены значения химических сдвигов сигналов исследуемых имидазолиевых ИЖ до и после облучения.

Данное обстоятельство свидетельствует о невысоком выходе продуктов радиолиза (менее 1 мас. %), так как это значение является пороговым для обнаружения примесных компонентов при регистрации ¹Н ЯМР-спектров. Полученный результат не противоречит таковому, описанному ранее в работе [9].

Основываясь на данных электронной спектроскопии (рис. 1) в совокупности с результатами ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии, можно заключить, что фосфониевые ИЖ устойчивы к действию γ-излучения в диапазоне поглощенных доз до 550 кГр, тогда как имидазолиевые ИЖ подвергаются определенной трансформации.

Анализ УФ-спектров, записанных для образцов имидазолиевых ИЖ, позволяет высказать предположение о радиолитической трансформации катионной части исследумых ионных структур. Об этом свидетельствует тот факт, что, несмотря на различные анионы (BF_4^- и SO₃CF_3^-), характер полос поглощения в УФ-спектре двух имидазолиевых ИЖ, подвергшихся облучению γ -квантами ⁶⁰Со, идентичен (рис. 16, 1в). Известно, что положение пика поглощения в электронных Таблица 1. Таблица химических сдвигов протонов в спектрах ¹Н ЯМР исследованных имидазолиевых ИЖ

Исследуемая	Химический сдвиг сигнала, м. д.			
ИЖ	до облучения	после облучения (⁶⁰ Co, 550 кГр)		
[n-BuMeIm][BF ₄]	0.92	0.93		
	1.30	1.33		
	1.82	1.81		
	3.83	3.87		
	4.17	4.16		
	7.52	7.51		
	8.73	8.74		
[<i>n</i> -BuMeIm][SO ₃ CF ₃]	0.90	0.91		
	1.32	1.35		
	1.84	1.83		
	3.88	3.92		
	4.21	4.25		
	7.57	7.55		
	8.79	8.76		

спектрах имилазолиевых соединений зависит от длины алкильной цепи в первом положении имидазолиевого кольца. Так, пик поглощения, относящийся к гексильному фрагменту, смещен относительно бутильного на 7 нм [15]. Поглощение в области 250-400 нм характерно для некоторых имидазолиниевых и имидазолидиниевых структур с заместителями в виде алкильных групп во втором положении кольца [29]. Например, в УФ-спектре 1-н-2-гептодецилимидазолина наблюлается полоса поглошения 250-350 нм. соответствующая гептодецильной цепи во втором положении цикла, широкая полоса с пиком 230 нм относится к C=N-связи [30]. Данные факты могут свидетельствовать в пользу трансформации имидазолиевых катионов с участием короткоживущих радикалов, приводящей к образованию новых структур с заместителем во втором положении имидазолиевого кольца. Возможность образования необходимого для данного процесса катион-радикала $[C_4 \text{mim}]^+$ в результате гомолитической диссоциации связи Н-С2 имидазолиевого кольца (схема 1) отмечалась и в большинстве ранее проводившихся исследований



Схема 1. Образование катион-радикала $[C_4 \text{mim'}]^+$ под воздействием γ -излучения.



Рис. 1. УФ-спектры исследованных ИЖ после облучения γ -квантами (550 кГр): [C₄mim][SO₃CF₃] (спектр 1); [C₄mim][BF₄] (спектр 2); [P₄₄₄₈][BF₄], [P₄₄₄₁][BF₄], [n-[P₄₄₄₁][NTf₂], [P₄₄₄₈][NTf₂], [P₄₄₄₁₂][NTf₂], [P₂₂₂₈][NTf₂], [P₂₂₂₁₂][NTf₂] (спектр 3). (а) УФ-спектры исследованных ИЖ до облучения γ -квантами; (б) сравнение УФ-спектров [C₄mim][SO₃CF₃] до и после облучения γ -квантами; (в) сравнение УФ-спектров [C₄mim][BF₄] до и после облучения γ -квантами.



Рис. 2. Структура полимерных имидазолиевых ИЖ, имеющих связь С2-С2.

[8, 9, 14–21, 23–28] и подтверждена данными масс-спектрометрии [21], ЭПР [29] и квантовохимических расчетов [21, 30].

Помимо этого, в процессе γ-радиолиза имидазолиевых ИЖ наиболее вероятно образование метилимидазолиевого катион-радикала [mim']⁺, возникающего в результате отрыва бутильного фрагмента от атома азота в первом положении имидазолиевого кольца, катион-радикала [C₄'mim]⁺ при потере атома водорода из бутильной цепи [9]. В последнем случае в дальнейшем возможно образование устойчивых структур, образующихся в результате рекомбинации (схема 2).

Образование таких структур, возникающих в результате рекомбинации по схеме 2, косвенно подтверждается данными УФ-спектроскопии полимерных имидазолиевых ИЖ [31]. В УФ-спектрах некоторых высокомолекулярных имидазолиевых ИЖ, соединенных по второму положению С2 (рис. 2), присутствует полоса поглощения



Схема 2. Образование катион-радикалов $[C_4 mim]^+$ и $[C_4 mim]^+$ под воздействием γ -излучения с последующей рекомбинацией.



Схема 3. Предполагаемый механизм трансформации катиона 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия под воздействием ү-излучения.

с характерным максимумом в области 290 нм, причем данные образцы имеют схожий с облученными имидазолиевыми ИЖ красный цвет. Возможность образования полимерных структур в результате рекомбинации продуктов γ-радиолиза также отмечалась ранее [9].

Появление полосы поглощения с пиком около 290 нм в УФ-спектре имидазолиевых ИЖ после облучения может быть объяснено внутримолекулярной перегруппировкой при деструкции имидазолиевого катиона, инициированной γ -излучением, с отрывом бутильной группы и образованием катион-радикалов [mim]⁺ и [C₄mim]⁺ и последующим присоединением ее по другому положению цикла (схема 3).

Однако необходимо отметить, что высказанное предположение не объясняет изменение характера поглощения излучения в видимом диапазоне, так как имидазолиевые структуры с замещенной во втором положении алкильной группой имеют бледно-желтый цвет, либо бесцветны.

выводы

Фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости демонстрируют высокие показатели радиолитической стабильности при воздействии на них гамма-излучения ⁶⁰Со до поглощенной дозы 550 кГр. Фосфониевые ионные жидкости в меньшей степени подвержены радиолизу в условиях описанного эксперимента, нежели имидазолиевые. Трансформация имидазолиевых катионов, вероятнее всего, сопряжена с образованием катион-радикалов различной структуры и их дальнейшим превращением в структуры с замещенной группой во втором положении имидазолиевого кольца. Выдвинутое предположение основано на результатах анализа реакционных систем методами ¹Н ЯМР-спектроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, известных литературных данных и позволяет объяснить появление новых интенсивных полос поглощения в УФ-спектрах имидазолиевых ИЖ, подвергшихся облучению гамма-квантами ⁶⁰Со.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) за предоставленную возможность использования установки МРХ-γ-100 и главному научному сотруднику ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева Полякову Владимиру Анатольевичу за работу и предоставление аналитических данных.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (проект № 2020-040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Карелин В.А., Петлин И.В., Журавлев Н.А., Карелина Н.В., Распутин И.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 3. С. 320-325. https://doi.org/10.15372/KhUR2021308
- Емельянов А.С., Белова Е.В., Пономарев А.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 5. С. 391-395. https://doi.org/10.31857/S0033831120050044
- Белова Е.В., Скворцов И.В., Соколов И.П., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 6. С. 498-504. https://doi.org/10.31857/S0033831120060052
- Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2013. Т. 6. № 2. С. 123-149.
- Ravi Kanth M.V.S.R., Pushpavanam S., Narasimhan S., Murty B.N. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 45. P. 20788–20796. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03899
- Груздев М.С., Колкер А.М. Основные синтетические методы получения ионных жидкостей. В кн.: А.Ю. Цивадзе (ред.). Ионные жидкости: теория и практика. Иваново: АО "Ивановский издательский дом", 2019. С. 16.
- 7. *Kaleciński J.* // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1972. V. 4. P. 171–179.

https://doi.org/10.1016/0020-7055(72)90043-5

 Allen D., Baston G., Bradley A.E., Gorman T., Haile A., Hamblett I., Hatter J.E., Healey M.J.F., Hodgson B., Lewin R., Lovell K.V., Newton B., Pitner W.R., Rooney D.W., Sanders D., Seddon K.R., Sims H.E., Thied R.C. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 152–158. https://doi.org/10.1039/B111042J

- Berthon L., Nikitenko S.I., Bisel I., Berthon C., Faucon M., Saucerotte B., Zorz N., Moisy P. // Dalton Trans. 2006. V. 21. P. 2526–2534. https://doi.org/10.1039/B601111J
- Jagadeeswara Rao Ch., Venkatesan K.A., Tata B.V.R., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 5. P. 643–649. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.012
- Tarabek P., Liu S., Haygarth K., Bartels D.M. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 168–172. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.11.006
- Yuan L., Peng J., Xu L., Zhai M., Li J., Wei G. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 1133–1136. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.07.003
- 13. Dhiman S.B., Goff G.S., Runde W., LaVerne J.A. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 453. № 1–3. P. 182–187. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.056
- 14. Shkrob I., Marin T., Cheremisinov S., Wishart J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 37. P. 10927–10942. https://doi.org/10.1021/jp206579j
- 15. Shkrob I., Marin T., Cheremisinov S., Wishart J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 14. P. 3872–3888. https://doi.org/10.1021/jp2003062
- Ao Y.Y., Yuan W.J., Yu T.L., Peng J., Li J.Q., Zhai M.L., Zhao L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 17. № 5. P. 3457–3462. https://doi.org/10.1039/c4cp04294h
- Guleria A., Singh A., Adhikari S., Sarkar S.K. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 609–625. https://doi.org/10.1039/C3DT51265G
- Mincher B.J., Wishart J.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. V. 32. № 6. P. 563–583. https://doi.org/10.1080/07366299.2014.925687
- Ao Y., Peng J., Yuan L., Cui Z., Li C., Li J., Zhai M. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 12. P. 4299–4305. https://doi.org/10.1039/C2DT32418K

- 20. Le Rouzo G., Lamouroux C., Dauvois V., Dannoux A., Legand S., Durand D., Moisy P., Moutiers G. // Dalton Trans. 2009. V. 38. № 31. P. 6175–6184. https://doi.org/10.1039/B903005K
- Wang Y., Peng J., Huang W., Sheng L., Li J., Ao Y., Zhai M. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 165. P. 130–134. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108408
- Morco R., Joseph J., Wren C. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 36. P. 28570-28581. https://doi.org/10.1039/C4RA13115K
- Wang S.J., Ao Y.Y., Zhou H.Y., Yuan L.Y., Peng J., Zhai M.L. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2014. V. 30. P. 1597–1604. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201406271
- Yuan L.Y., Peng J., Zhai M.L., Li J.Q., Wei G.S. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 737–739. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.03.064
- 25. *Qi M., Wu Q., Li Q., Luo Y. //* Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 877–883. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.007
- Qi M., Wu G., Chen S., Liu Y. // Radiat. Res. 2007. V. 167. P. 508–514.
- https://doi.org/10.1667/RR0727.1
- Shkrob I.A., Chemerisov S.D., Wishart J.F. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 40. P. 11786–11793. https://doi.org/10.1021/jp073619x
- Ao Y.Y., Xu M., Peng J., Li J.Q., Zhai M.L., Wu G.Z. // J. Nucl. Sci. Tech. 2015. V. 26. № 3. Article 030302. https://doi.org/10.13538/j.1001-8042/nst.26.030302
- 29. Lestari I., Rahayu D., Nurani D., Krisnandi Y., Budianto E. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2168. № 1. Article 020066. https://doi.org/10.1063/1.5132493
- 30. Ferm R., Riebsomer J., Martin E., Daub G. // J. Org. Chem. 1953. V. 18. № 6. P. 643–648. https://doi.org/10.1021/jo01134a004
- 31. *Yamamoto T., Uemura T., Tanimoto A., Sasaki S. //* Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1047–1053. https://doi.org/10.1021/ma0211232

TRANSFORMATIONS OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS UNDER THE INFLUENCE OF ⁶⁰Co GAMMA RADIATION

Corresponding Member of the RAS N. P. Tarasova^a, A. A. Zanin^{a,#}, and E. G. Krivoborodov^a

^a Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

The comparative stability of ionic liquids containing alkyl-substituted imidazolium and phosphonium cations under the influence of gamma radiation (source $-{}^{60}$ Co nuclide) under the same conditions was studied for the first time. It is shown that when exposed to gamma radiation of 60 Co (absorbed dose value up to 550 kGy) in the presence of air oxygen, phosphonium and imidazolium ionic liquids exhibit high radiolytic stability. Under these conditions, the yield of radiolytic products is no more than 1 wt %. At the same time, radiolytic stability staining of imidazolium ionic liquids was noted, which is not observed in the case of phosphonium, in the range of the studied values of the absorbed dose. Based on IR, UV, and ¹H NMR spectroscopy and known literature data, an assumption has been made about the most probable mechanisms of transformation of imidazolium cations of an ionic liquid under the influence of gamma radiation.

Keywords: ionic liquids, imidazolium ionic liquids, phosphonium ionic liquids, gamma radiation, radiolytic transformation

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УЛК 539.183.3:546.655

ИОННЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ ПОРОШКООБРАЗНОГО ФЕРРОГРАНАТА У2.5 Се0.5 Fe2.5 Ga2.5 O12, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

© 2022 г. Ю. А. Тетерин^{1,3}, М. Н. Смирнова², К. И. Маслаков¹, А. Ю. Тетерин³, М. А. Копьева², Г. Е. Никифорова², В. А. Кецко^{2,*}

> Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 15.02.2022 г. Поступило 16.02.2022 г. После доработки 15.03.2022 г. Принято к публикации 21.03.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) впервые исследованы ионный и фазовый составы образцов феррограната Y2.5Ce0.5Fe2.5Ga2.5O12, полученного методом сжигания геля с последующим отжигом в вакууме. Результаты РФА подтвердили фазовую гомогенность Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂ и отсутствие примеси диоксида церия. В то же время на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Ce³⁺ содержатся ионы Ce⁴⁺.

Ключевые слова: феррогранат Y2.5Ce0.5Fe2.5Ga2.5O12, материал для оптических устройств DOI: 10.31857/S268695352202008X

В последние годы активно ведется поиск новых функциональных материалов для магнитооптических устройств нового поколения [1–3]. По совокупности таких характеристик, как оптическая прозрачность и магнитооптический эффект, одним из возможных кандидатов для этих целей является феррогранат церия $Ce_{3}Fe_{5}O_{12}$.

Однако Ce₃Fe₅O₁₂ не удается получить в виде монокристаллов или керамики из-за большого ионного радиуса Ce³⁺ (1.14 Å). В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения гомогенных церий-замещенных феррогранатов с предельно возможным содержанием церия, например, путем замещения части ионов Y^{3+} в Y_3 Fe₅O₁₂ на Ce³⁺. В ряде работ такие материалы получены [3–7]. В то же время содержание церия в гранате в этих работах, по данным рентгенофазового анализа (РФА), не превышало 8%, например, Ce_{0.25}Y_{2.75}Fe₅O₁₂ [3], Ce_{0.122}Y_{2.878}Fe₅O₁₂ [5].

Авторами настоящей работы ранее был получен твердый раствор состава Y2.5Ce0.5Fe2.5Ga2.5O12 с содержанием церия, равным 16.7%. Такое рекордное содержание Ce³⁺ в гомогенном гранате удалось достичь путем отжига Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂ при пониженном парциальном давлении кислорода и замене части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} [8].

Как правило, в работах по синтезу и исследованию церий-замещенных гранатов [4-6] представлен лишь фазовый состав кристаллитов, основанный на данных РФА. В то же время известно, что на поверхности церий-содержащих материалов, из-за склонности Се³⁺ к окислению, может образовываться аморфная примесь CeO₂[3], не фиксируемая методом РФА. Это будет приводить к понижению функциональных характеристик магнитооптических устройств Y₂ ₅Ce₀ ₅Fe₂ ₅Ga₂ ₅O₁₂ [2].

В связи с этим целью работы явился анализ ионного и фазового составов $Y_2 {}_5Ce_0 {}_5Fe_2 {}_5Ga_2 {}_5O_{12}$ как в объеме, так и на поверхности частиц $Y_{25}Ce_{05}Fe_{25}Ga_{25}O_{12}$.

Синтез образцов проводили методом сжигания геля [9]. Для проведения синтеза стехиометрические количества 3-водного карбоната иттрия ("х. ч."), нитрата церия ("ч."), карбонильного железа ("ос. ч."), металлического галлия ("х. ч.") растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ (ПВС), исходя из расчета 0.12/*n* моль ПВС на 0.01 моль феррита.

Реакционные смеси упаривали в реакторе при постоянном перемешивании до состояния геля.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

³ НИЦ "Курчатовский институт",

¹²³¹⁸² Москва, Россия

^{*}E-mail: ketsko@igic.ras.ru



Рис. 1. Дифрактограммы $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме (*I*) и после дополнительного отжига на воздухе (*II*).

При увеличении температуры до 130°С гели горели и превращались в мелкодисперсные порошки желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки диспергировали с помощью шаровой мельницы и отжигали при 750°С в печи в течение 2 ч при давлении ≈1 × 10⁻² Па.

РФА выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_{α}) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ}-60^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133°.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) электронов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD с использованием монохроматического возбуждающего рентгеновского излучения (Al K_{α} , 1486.7 эВ) в вакууме (5 × 10⁻⁷ Па) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Разрешение спектрометра, измеренное как полуширина пика Au4 $f_{7/2}$ -электронов, составляло менее 0.65 эВ. Погрешность определения энергии связи E_b и ширины линий не превышала ±0.05 эВ, а ошибка относительной интенсивности пика — ±5%. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [10].

Измерения проводились с учетом оценки возможного разложения $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ под влиянием рентгеновского излучения в процессе получения спектров РФЭС. Для этого спектры

Таблица 1. Структурные и микроструктурные параметры граната Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})₅O₁₂ (пр. гр. *Ia*-3*d*)

Образец	а, нм	<i>V</i> , нм ³	<i>D</i> , нм	$E \times 10^{-3}$
Ι	1.2397	190.52	65.8	2.1
Π	1.2365	189.03	90.5	0.4

были получены при различных временах регистрации до и после травления поверхности образцов ионами Ar⁺.

Как следует из результатов РФА, после синтеза и отжига в вакууме порошок $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ оказывался гомогенным и характеризовался отсутствием примеси CeO₂ (рис. 1, дифрактограмма *I*).

Образец $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после дополнительной термической обработки на воздухе при температуре 800°С в течение 5 ч оставался однофазным, никаких рефлексов примесных фаз зафиксировано не было (рис. 1, дифрактограмма *II*). Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки обоих образцов использовали метод построения Вильямсона—Холла, основанный на соотношении

$$\beta_{kkl}\cos\theta = k\lambda/D + 4\varepsilon\sin\theta$$
,

где β — физическое уширение дифракционного максимума; k — коэффициент, для кубической структуры равный 0.95; λ — длина волны рентгеновского излучения (λ = 0.15406 нм); D — размер ОКР; θ — брэгговский угол; ε — величина микроискажений кристаллической решетки. Полученные данные, а также результаты расчета кристаллической структуры представлены в табл. 1. Дополнительный отжиг Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})₅O₁₂ при повышенной температуре приводит к увеличению размеров отдельных кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

В спектрах валентных электронов (рис. 2) в диапазоне энергий связи электронов (E_b) от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (BMO), а в диапазоне E_b от ~15 до ~50 эВ – внутренних валентных молекулярных орбиталей (BBMO). В спектре вблизи уровня Ферми наблюдается малой интенсивности линия Ce4*f*-электронов, не участвующих в химической связи, что свидетельствует о том, что на поверхности кристаллитов Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})₅O₁₂ присутствуют катионы Ce³⁺ (рис. 2). Линии Ce5*s*- и Ce5*p*-электронов имеют слабую интенсивность.

Однако из-за образования BBMO спин-орбитальное расщепление дублетов Ce5*p*-, Ga3*d*- и Y4*p*электронов обнаружить не удалось. В то же время при анализе спектров валентных электронов (рис. 2) установлено, что в $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не содержится примесных ионов, и его элементный состав качественно согласуется с заданным.

После травления поверхности ионами Ar⁺ в спектре при энергиях связи 1.1 эВ наблюдается более интенсивная линия, связанная с не участвующими в химической связи Ce4*f*-электронами



Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов: образец после кристаллизации и отжига в вакууме (a), после травления поверхности ионами Ar^+ (б).

ионов Се³⁺ (рис. 2б). При этом отношение интенсивностей линий BMO/Y4s уменьшилось с 3.4 до 2.3, что можно качественно объяснить уменьшением количества кислорода на поверхности образца и образованием дополнительных катионов Се³⁺. Структура спектров других валентных электронов при травлении ионами Ar⁺ существенно не изменилась.

Структура спектров валентных электронов позволяет получить важную, но только качественную информацию о составе поверхности образца. Более корректная количественная информация об элементном составе поверхности образцов, в частности, об относительном ионном составе Се³⁺ и Се⁴⁺ может быть получена на основании структуры спектров осто́вных электронов различных элементов образцов.

Так, в настоящей работе использована оригинальная методика определения относительного ионного состава Се³⁺и Се⁴⁺ смесей оксидов церия



Рис. 3. Спектр РФЭС Се3*d*-электронов. Образец $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ после кристаллизации и отжига в вакууме находился в спектрометре под рентгеновским пучком в течение 100 мин ($a_0 = 1.85$: $v_1(Ce^{3+}) = 5\%$ и $v_2(Ce^{4+}) = 95\%$).

на основании параметров сложной структуры спектров РФЭС осто́вных электронов Се, в частности, 3*d*-электронов [11, 12].

Сложная структура спектра Ce3*d*-электронов показана на рис. 3. Долю ионов $v_1(Ce^{3+})$ и $v_2(Ce^{4+})$ можно найти из выражений [11, 12]:

$$v_1(\text{Ce}^{3+}) = [1 - a_0(3/2)(I_0/I)]/[1 + (3/2)(I_0/I)], \quad (1)$$

$$v_2(\text{Ce}^{4+}) = 1 - v_1(\text{Ce}^{3+}),$$
 (2)

где a_0 — эталонный калибровочный коэффициент, I_0 , I — интенсивности сателлита (6) и структуры линий (1, 2) соответственно (см. рис. 3). Из рис. 3 и 4 видно, что интенсивности I_0 и I могут быть измерены с относительно малой погрешностью для сколь угодно сложного спектра.

Структура спектра РФЭС Се3*d*-электронов ионов Се⁴⁺ состоит из шести пиков (*1*–6), соответствующих различным конечным состояниям после фотоэмиссии Се3*d*-электронов (рис. 3). Спектр Се3*d*-электронов иона Се³⁺ состоит из четырех пиков [13], расположенных вблизи пиков (*1*, *4*) и (*2*, *5*). Отдельно наблюдаемая синглетная одиночная линия I_0 (*6*) возникает при ~916 эВ в спектрах иона Се⁴⁺ и смеси ионов Се³⁺ и Се⁴⁺ (рис. 3). Линии (*1*, *4*) (рис. 3) представляют собой спин-орбитальный дублет Се3*d* с ΔE_{sl} (Се3*d*) = 18.6 эВ, а сателлиты (*4*, *6*) сдвинуты примерно на 16.0 эВ в сторону бо́льших энергий связи относительно спин-орбитального дублета (*1*, *4*) основного состояния.

Травление образца ионами аргона ведет к увеличению ионов Ce³⁺, что связано с удалением ионов кислорода с поверхности (рис. 4а). Это



Рис. 4. Спектры РФЭС Се3*d*-электронов $Y_{2,5}Ce_{0,5}(Fe_{0,5}Ga_{0,5})_5O_{12}$ после кристаллизации и отжига в вакууме: (а) после травления поверхности ионами Ar⁺ ($a_0 = 1.85$: $v_1(Ce^{3+}) = 50\%$ и $v_2(Ce^{4+}) = 50\%$); (б) в начальный момент регистрации после 3 сканирований ($a_0 = 1.85$: $v_1(Ce^{3+}) = 45\%$ и $v_2(Ce^{4+}) = 55\%$).

приводит к появлению дублета при 881.1 и 885.0 эВ, характерного для катионов Ce³⁺ [13].

На рис. 4б приведен спектр Ce3*d*-электронов, который получен в первые шесть минут (три сканирования) после введения образца в спектрометр для того, чтобы изучить влияние рентгеновского излучения на состав ионов Ce³⁺ и Ce⁴⁺ на поверхности образца. Дальнейшее пребывание образца в спектрометре в течение 100 мин ведет к увеличению ионов Ce⁴⁺ (см. рис. 3).

Анализ спектров образцов, полученных после кристаллизации и последующего отжига в вакууме, свидетельствует о том, что ионы церия находятся не только в разновалентных состояниях, но и в положениях, не связанных с додекаэдрическими позициями в гранате. Из рис. 46 можно заключить, что поверхностный слой $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ является сильно нарушенным с измененным составом.

Безусловно, защитить порошок Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})₅O₁₂, причем даже в компактированном виде, от таких процессов деградации не представляется возможным. Однако при использовании Y_{2 5}Ce_{0 5}(Fe_{0 5}Ga_{0 5})₅O₁₂ в качестве мишеней для получения пленок после конформного переноса материала мишени в виде слоя на подложку и последующей кристаллизации в вакууме достаточно на финишной стадии покрыть поверхность синтезированной пленки наноразмерным слоем гидрофобного оксида титана [14-16]. Такие слои TiO_x обладают еще и свойством геттерирования избыточного кислорода. Оба этих фактора положительным образом скажутся на стабильности свойств поверхности церий-содержащих гранатов.

Таким образом, в работе впервые исследован ионный и фазовый составы образцов феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля. Установлено, что на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Ce^{3+} содержатся ионы Ce^{4+} . Сделан вывод о том, что для использования $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в устройствах оптоэлектроники его поверхность необходимо покрывать наноразмерным слоем оксида титана.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования РФЭС проводились с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Onbasli M.C., Goto T., Sun X., Huynh N., Ross C.A. // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183–25192. https://doi.org/10.1364/OE.22.025183
- 2. *Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я.* Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
- Shen T., Dai H., Song M. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 937–941. https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9
- Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86–95. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084
- Huang M., Zhang S. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 177–180. https://doi.org/10.1007/s003390100883
- Sharm V., Kuanr B.K. // J. Alloys Compd. 2018. V. 748. P. 591–600. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086

- Park M.B., Cho N.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 231. P. 253–264. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3
- Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E., Kop'eva M.A., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Ketsko V.A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. V. 12. № 2. P. 210–217. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217

9. Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1354–1359.

10. *Shirley D.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709–4714. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709

https://doi.org/10.7868/S0044457X16100196

 Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154–162. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077

- Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnand I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167–16175. https://doi.org/10.1134/S0036024421060212
- Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 717 № 5. P. 347–381. https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH00071
- Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Стогний А.И., Голикова О.Л., Беспалов А.В., Труханов А.В., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кецко В.А. // Журн. неорган. химии 2014. Т. 59. № 7. С. 993–997. https://doi.org/10.7868/S0044457X14070290
- 15. Василевская А.К., Попков В.И., Валеева А.А., Ремпель А.А. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 8. С. 961-970.
- Dorosheva B., Adiyak E.V., Valeeva A.A., Rempel A.A. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. Paper 020019. https://doi.org/10.1063/1.5134170

IONIC AND PHASE COMPOSITIONS OF Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O₁₂ FERROGRANATE OBTAINED BY GEL COMBUSTION

Yu. A. Teterin^{*a,c*}, M. N. Smirnova^{*b*}, K. I. Maslakov^{*a*}, A. Yu. Teterin^{*c*}, M. A. Kop'eva^{*b*}, G. E. Nikiforova^{*b*}, and V. A. Ketsko^{*b,#*}

^a Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^c National Research Centre "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: ketsko@igic.ras.ru

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremenko 15.02.2022

The ionic and phase compositions of ferrogarnet $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ obtained by gel combustion followed by vacuum annealing were studied for the first time by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray powder diffraction (XRD). The XRD results confirmed the phase homogeneity of $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ and the absence of cerium dioxide impurities. It was found that on the surface of $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ particles, along with Ce^{3^+} , there are Ce^{4^+} ions.

Keywords: Ce-YIG, material for optical devices