

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 5, 2022 г.

ФОТОХИМИЯ

- Конкурентные процессы переноса энергии и раскрытия четырехчленного цикла в циклобутанах, образующихся в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения бис-стирилбензохинолиновых диалд
- М. Ф. Будыка, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, Н. И. Поташова, Ю. А. Федулова* 317
- Несимметричные метакрилатсодержащие бензилиденциклопентаноновые красители в одно- и двухфотонной фотополимеризации
- Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, Д. А. Колымагин, М. А. Батенькин, С. А. Чесноков, А. Г. Витухновский* 326
- Фотовосстановление и фотоиницирующая способность 1-гексадецильных производных изатина, содержащих в положении 5 заместители различной природы
- Н. А. Леньшина, М. В. Арсеньев, А. А. Фагин, А. В. Богданов, С. А. Чесноков* 334
-

ФОТОНИКА

- Фотоиницируемый цепной процесс в воздухе с образованием эксиплексов азота и кислорода
- В. Г. Федотов, Н. Г. Федотов, Е. Я. Федотова* 340
- Лазерный импульсный фотолиз коллоидных квантовых точек фосфида индия
- Д. Н. Певцов, А. В. Айбуш, Ф. Е. Гостев, И. В. Шелаев, А. В. Гадомская, С. А. Товстун, В. А. Надточенко* 347
-

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

- Влияние графеновой вакансии на кинетику гетерогенного электронного переноса
- С. В. Павлов, В. А. Кисленко, С. А. Кисленко* 355
-

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Нитрование тирозина под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда
- И. П. Иванова, И. М. Пискарев* 361
- Влияние циклоаминометильных производных пространственно-затрудненных дигидроксibenзолов на радиационно-индуцированные реакции с участием пероксидных и алкильных радикалов
- Г. А. Ксендзова, Н. И. Островская, В. Л. Сорокин, О. И. Шадыро* 367
- Резонансные состояния отрицательных молекулярных ионов 1Н-1,2,4-триазола, образующихся по механизму межоболочечного резонанса
- Е. Е. Цеплин, С. Н. Цеплина, В. Г. Лукин, О. Г. Хвостенко* 372
- Радиационно-индуцированные процессы в структурах DLC/полиимид при облучении γ -квантами ^{60}Co
- А. А. Харченко, Ю. А. Федотова, И. А. Зур, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, В. С. Просолович, С. А. Мовчан, Г. Е. Ремнев, С. А. Линник, С. Б. Ластовский* 378
- Влияние ионизирующего облучения на сегментальную подвижность цепей макромолекул поливинилового спирта
- В. А. Ломовской, О. В. Суворова, Н. А. Абатурова, Н. Ю. Ломовская, С. А. Кулюхин, Ю. С. Павлов* 388
-

ПЛАЗМОХИМИЯ

Влияние обработки семян базилика душистого плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона на их посевные качества, морфогенез и продуктивность растений

*А. С. Минич, С. В. Кудряшов, И. Б. Минич, Н. Л. Чурсина, С. Е. Васильев,
А. А. Финичёва, А. Ю. Рябов, А. Н. Очередько*

401

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОНИКА

Квантово-размерный эффект для внутризонного электронного перехода в коллоидных квантовых точках селенида серебра

Л. М. Николенко, Д. Н. Певцов, С. Б. Бричкин

407

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиолитическое подкисление пластиков

Е. М. Холодкова, А. В. Шапагин, А. В. Пономарев

410

Влияние радиационного сшивания на предел текучести армированного углеродными волокнами сополимера тетрафторэтилена с этиленом

В. П. Селькин, С. В. Копылов

414

Модификация радиочувствительности холестерической дисперсии ДНК с помощью диметилсульфоксида

М. А. Колыванова, А. В. Белоусов, В. А. Кузьмин, В. Н. Морозов

416

УДК 514.14

КОНКУРЕНТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И РАСКРЫТИЯ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННОГО ЦИКЛА В ЦИКЛОБУТАНАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ *бис*-СТИРИЛБЕНЗОХИНОЛИНОВЫХ ДИАД

© 2022 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, Т. Н. Гавришова^а, В. М. Ли^а, Н. И. Поташова^а, Ю. А. Федулова^{а, б}

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

^бФакультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Циклобутаны, содержащие два вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, являются продуктами реакции [2 + 2]-(кросс-)фотоциклоприсоединения (ФЦП) ковалентно-связанных бифотохромных диад, в которых стирилбензохинолиновые фотохромы связаны с 2,3-нафтиленовым (NA) каркасом метиленовыми мостиками разной длины. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутана СВ44N в сравнении с аналогами. Предположено, что в циклобутанах с BQ заместителями фотохимическое раскрытие четырехчленного цикла (реакция ретро-ФЦП) после возбуждения BQ происходит в результате переноса (перераспределения) энергии (ПЭ) от BQ* на циклобутан с образованием интермедиата X, в котором возможен как возврат в исходный циклобутан, так и раскрытие цикла с образованием соответствующей диады. С процессом ПЭ от BQ* на циклобутан конкурирует индуктивно-резонансный (Фёрстеровский) ПЭ от BQ* на удаленную NA группу, что объясняет зависимость спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств серии родственных циклобутанов от длины метиленовых мостиков.

Ключевые слова: диарилэтилен, бифотохромная диада, фотоциклоприсоединение, циклобутан, флуоресценция, перенос энергии FRET, квантовохимические DFT расчеты

DOI: 10.31857/S0023119322050023

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) ненасыщенных соединений – это одна из фундаментальных фотохимических реакций, которая активно используется в синтетической органической химии [1–3]. Когда субстратом реакции ФЦП является этилен или его производные, в качестве продукта образуются соответствующие циклобутаны. Образование производных циклобутана было нами обнаружено при исследовании фотохимических свойств серии родственных *бис*-стирилбензохинолиновых диад, в которых два 3-стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохромы связаны разными мостиковыми группами [4–8]. Было найдено, что в диадах под действием света протекают две конкурентные реакции – *транс*-цис фотоизомеризация фотохромов и межфотохромная реакция ФЦП (или кросс-ФЦП, если реагируют разные SBQ-фотохромы), причем квантовый выход реакции ФЦП ($\phi_{\text{PCА}}$), а также обратной реакции ретро-ФЦП – раскрытия циклобутанового кольца

($\phi_{\text{PCА}}$) – зависел от длины мостиковых групп. Так, для схожих по структуре диад D11N, D14N, D44N, схема 1, где SBQ фотохромы связаны с фрагментом 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA) метиленовыми мостиками разной длины, получены значения $\phi_{\text{PCА}}$ 0.26, 0.081, 0.18 и значения $\phi_{\text{PCА}}$ 0, 0.0079, 0.11 соответственно [5, 7, 8]. В этом ряду диад в реакции (кросс-)ФЦП образуются соответствующие тетразамещенные циклобутаны СВ11N, СВ14N и СВ44N, схема 1, в которых у одной из сторон циклобутанового кольца имеются два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, а у противоположной стороны циклобутана – две фениленовые группы с разными заместителями в *пара*-положении и удаленный нафтиленовый каркас NA, связанный с фениленовыми группами метиленовыми “мостиками” разной длины.

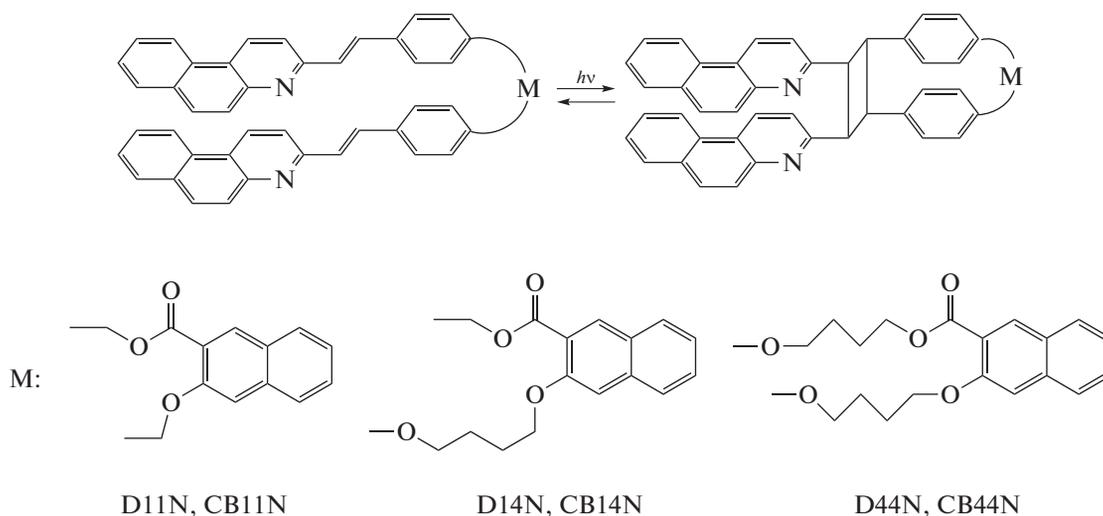


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в стирилбензохинолиновых диадах D11N, D14N и D44N с образованием соответствующих циклобутанов CB11N, CB14N и CB44N.

Эффективность реакции ФЦП, кроме прочих факторов, зависит от взаимного расположения двух SBQ фотохромов относительно друг друга, что объясняет влияние длины связывающего мостика на значение φ_{PCA} для разных диад. Ранее зависимость квантового выхода внутримолекулярной реакции ФЦП от длины метиленового мостика, связывающего два алкена, наблюдалась для α,ω -бис(*n*-винилфенил)алканов [9]. Однако в результате ФЦП бис-стирилбензохинолиновых диад образуются циклобутаны, которые имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра, две вицинальные BQ группы и две вицинальные *para*-фениленовые группы, схема 1. Поэтому можно было ожидать, что реакция раскрытия цикла для этих циклобутанов будет происходить с равной эффективностью, т.е. значения φ_{PCA} для всех циклобутанов будут совпадать. Однако измеренные значения φ_{PCA} в ряду CB11N, CB14N и CB44N существенно различаются.

В рассматриваемых производных циклобутана реакция ретро-ФЦП при облучении светом в области длинноволновой полосы поглощения (ДВП), где поглощают BQ заместители, начинается с локального возбуждения BQ. После этого происходит перенос (перераспределение) энергии (ПЭ) от BQ* на циклобутановое ядро с дальнейшим его раскрытием. Можно предположить, что ПЭ происходит “через связи” (through-bond) по суперобменному механизму [10]. Очевидно, что с ПЭ от BQ* на циклобутановое ядро конкурирует другой фотофизический процесс (кроме флуоресценции BQ* с квантовым выходом φ_f), поскольку квантовый выход реакции ретро-ФЦП $\varphi_{PCA} < (1 - \varphi_f)$, а никаких других фотохимических реакций в циклобутанах после возбуждения BQ не наблюдается.

Таким конкурирующим процессом может быть образование эксимера между двумя вицинальными BQ заместителями [5] и/или ПЭ на NA группу [7]. Для циклобутана CB14N была определена эффективность (квантовый выход) тушения BQ $\varphi_Q = 0.96$ (параметр φ_Q был обозначен как φ_{ET} , поскольку тушение было приписано процессу ПЭ BQ \rightarrow NA без учета ПЭ на циклобутан) [7]. При переходе от циклобутана CB14N к CB44N один из метиленовых мостиков удлиняется до четырех звеньев, поэтому можно предположить, что увеличение φ_{PCA} для CB44N обусловлено уменьшением эффективности конкурентного ПЭ BQ \rightarrow NA вследствие увеличения расстояния между донором и акцептором энергии.

Для проверки этого предположения в данной работе более детально исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутана CB44N. Найдено, что, по сравнению со свободным состоянием, в циклобутане CB44N флуоресценция BQ* потушена в результате двух процессов переноса энергии: ПЭ на NA группу с квантовым выходом $\varphi_{ET} = 0.36$ и ПЭ на циклобутановое ядро с квантовым выходом $\varphi_R = 0.52$; суммарный квантовый выход тушения $\varphi_Q = 0.88$. Квантовохимические DFT расчеты показали, что при переходе от CB14N к CB44N расстояние между центрами донорно-акцепторных пар BQ-NA увеличивается от 1.44 до 1.74 нм для одного BQ заместителя и 1.89 нм для другого BQ заместителя. Увеличение расстояния между BQ и NA коррелирует с уменьшением φ_{ET} в CB44N по сравнению с CB14N и подтверждает вывод, что ПЭ BQ \rightarrow NA является процессом, конкурирующим с реакцией ретро-ФЦП и уменьшающим квантовый выход раскрытия циклобутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклобутан СВ44N получали *in situ* путем облучения раствора диады D44N светом с длиной волны 372 нм (светодиод LED-372), синтез диады D44N описан ранее [8].

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре “Specord M-400”. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре “LS-55” фирмы PerkinElmer.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, при красном свете, в воздушно-насыщенных растворах в этаноле с добавлением хлористого метилена в кварцевых кюветках с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [11], точность измерения 15%.

Квантово-химические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом функционала плотности с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [12]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимуму на поверхности потенциальной энергии, поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства циклобутана СВ44N были исследованы в сравнении со свойствами модельных соединений – 3-метилбензо[f]хинолина (MBQ) и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты (MNA), схема 2.

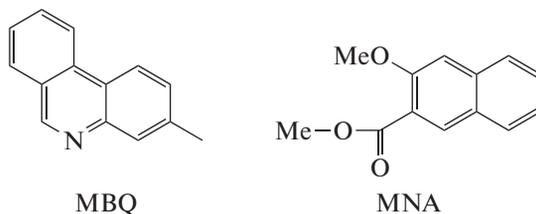


Схема 2. Структура модельных соединений, 3-метилбензо[f]хинолина MBQ и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA.

На рис. 1 показан спектр поглощения СВ44N (спектр 1), а также спектры модельных хромофоров – MBQ (спектр 2) и MNA (спектр 3). Оба модельных соединения имеют ДВПП в области 310–380 нм. Поглощение циклобутанового ядра с простыми С–С σ -связями ограничено вакуумным ультрафиолетом [13], спектр поглощения оксифениленовых заместителей также ограничен коротковолновой областью < 300 нм, как можно оценить исходя из спектра поглощения анизола (максимум ДВПП 269 нм) [14]. Из этого следует, что спектр поглощения СВ44N в УФ области 300–380 нм является суммой поглощения только ВQ заместителей и удаленной NA группы. Из сравнения со спектрами модельных соединений видно, что структурированная ДВПП СВ44N с максимумами 319, 333 и 349 нм определяется поглощением ВQ заместителей (для удобства сравнения спектр MBQ на рис. 1 сдвинут bathохромно на 3 нм). Спектры поглощения MBQ и NA перекрываются, причем NA вносит сравнительно небольшой вклад в ДВПП в области 300–350 нм, а на длинноволновом спаде ДВПП в области 360–380 нм поглощает только NA, что позволяет се-

лективно возбуждать этот хромофор, см. ниже спектры флуоресценции. Однако селективное возбуждение NA группы не приводит к раскрытию циклобутанового ядра, поэтому при облучении диады D44N светом с длиной волны 372 нм циклобутан СВ44N образуется, практически, количественно [8]. В то же время, реакция ретро-ФЦП происходит при облучении циклобутана СВ44N коротковолновым светом 316 нм в области поглощения ВQ заместителей [8].

Оба модельных хромофора являются одновременно флуорофорами с квантовыми выходами флуоресценции $\phi_{fl} = 0.43$ для MBQ и $\phi_{fl} = 0.38$ для MNA [7]. Как видно на рис. 1, спектр излучения MBQ (спектр 4) перекрывается со спектром поглощения NA (спектр 3), что создает предпосылки для индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) переноса энергии (ПЭ), существенно влияющего на фотофизические и фотохимические свойства СВ44N.

Циклобутан СВ44N люминесцирует с квантовым выходом $\phi_{fl} = 0.22$. Как и следовало ожидать при наличии нескольких флуорофоров, спектры люминесценции СВ44N зависят от длины волны

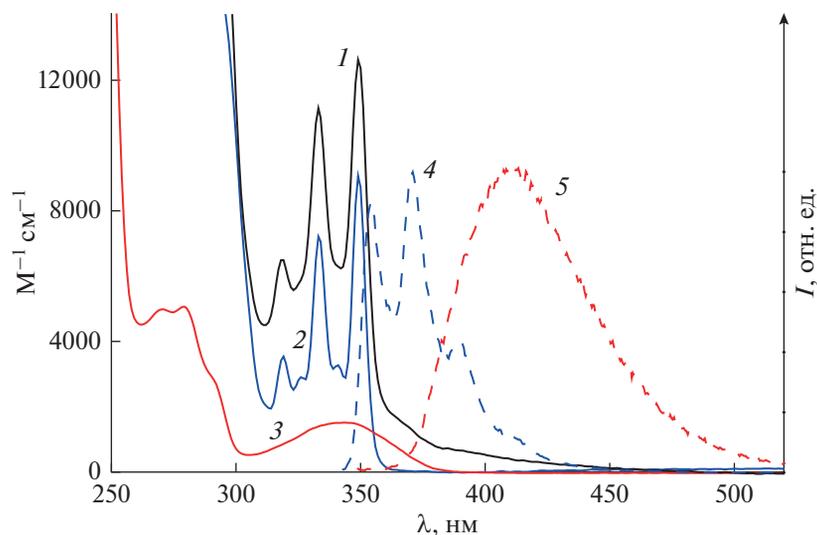


Рис. 1. Спектры поглощения: (1) – циклобутан СВ44N, (2) – MBQ (удвоен и сдвинут батохромно на 3 нм), (3) – MNA; спектры флуоресценции: (4) – MBQ (возбуждение на 330 нм, сдвинут батофлорно на 4 нм), (5) – MNA (возбуждение на 339 нм).

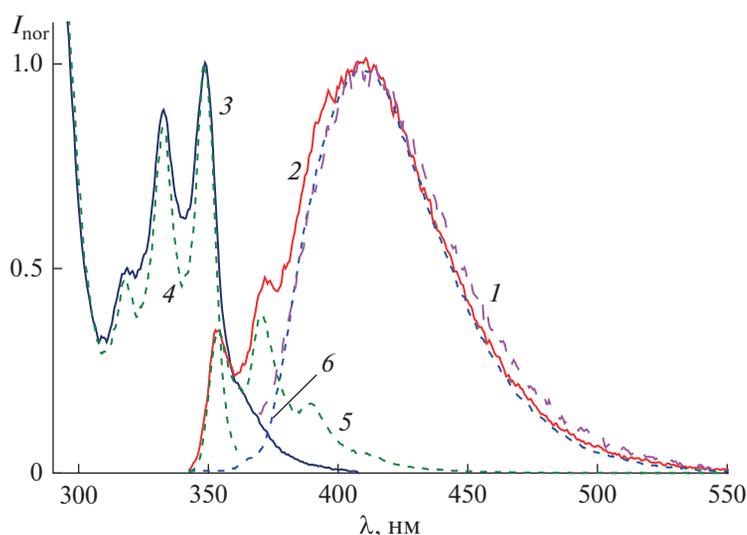


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции циклобутана СВ44N при возбуждении светом с длиной волны (1) 360 нм и (2) 330 нм; спектры возбуждения люминесценции циклобутана СВ44N при наблюдении на длине волны (3) 408 нм и (4) 371 нм; разложение спектра (2) на спектры (5) BQ и (6) NA (см. текст).

возбуждения, а спектры возбуждения люминесценции – от длины волны наблюдения. Поскольку на длинноволновом спаде ДВПП СВ44N поглощает только NA группа, при возбуждении светом 360 нм люминесценция циклобутана (рис. 2, спектр 1) определяется излучением только этой группы и совпадает со спектром излучения модельного MNA с максимумом 411 нм (рис. 1, спектр 5).

При возбуждении светом 330 нм, в области поглощения обоих хромофоров, NA и BQ, в спектре люминесценции циклобутана СВ44N появляются

дополнительные резко выраженные коротковолновые максимумы 354 и 372 нм, рис. 2, спектр 2, которые совпадают по положению с максимумами в спектре излучения MBQ, сдвинутом батофлорно на 4 нм (рис. 1, спектр 4). При наблюдении на длине волны 408 нм, в области излучения NA флуорофора, спектр возбуждения люминесценции (рис. 2, спектр 3) совпадает со спектром поглощения СВ44N в целом, а при наблюдении в области коротковолнового пика 372 нм, где NA не излучает, в спектре возбуждения исчезает длинноволновое плечо 360–390 нм (рис. 2, спектр 4), при-

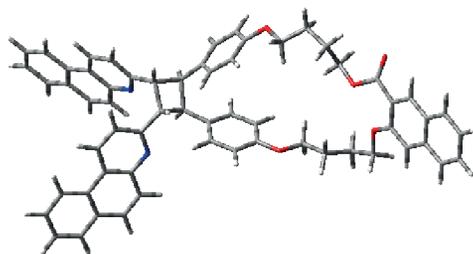


Рис. 3. Структура циклобутана СВ44N, оптимизированная на уровне M06-2X/6-31G*.

надлежащее NA, и спектр становится похожим на спектр поглощения модельного MBQ (рис. 1).

Очевидно, что максимумы 319, 333 и 349 нм в спектрах возбуждения флуоресценции СВ44N (рис. 2, спектры 3, 4), и коротковолновые максимумы 354 и 372 нм в “полном” спектре излучения циклобутана (рис. 2, спектр 2) относятся к BQ заместителям. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о наличии ПЭ BQ → NA. В соответствии с этим, при наблюдении за излучением донора энергии (BQ), в спектре возбуждения циклобутана СВ44N видны полосы только донора, а при наблюдении за излучением акцептора энергии (NA), в спектре возбуждения видны полосы и донора, и акцептора.

Полный спектр излучения циклобутана при возбуждении светом с длиной волны 330 нм (рис. 2, спектр 2) раскладывается на два спектра – 5 и 6 на рис. 2, причем спектр 6 совпадает со спектром 1, т.е. принадлежит NA, а спектр 5 принадлежит BQ заместителям и совпадает со спектром излучения модельного MBQ, батофлорно сдвинутым на 4 нм. Из соотношения площадей (в шкале волновых чисел) спектров 5 и 6 на рис. 2, можно рассчитать, что BQ заместители вносят 20% в спектр излучения циклобутана СВ44N. С учетом того, что на долю BQ заместителей приходится 84% поглощенного света (на длине волны 330 нм), квантовый выход флуоресценции BQ в СВ44N $\phi'_n(BQ) = 0.052$. Это в 8.3 раз меньше, чем в модельном MBQ, т.е. флуоресценция BQ в СВ44N существенно потушена.

Аналогично, исходя из того, что NA группа вносит 80% в спектр излучения циклобутана СВ44N и на ее долю приходится 16% поглощенного света, можно рассчитать, что квантовый выход флуоресценции NA в СВ44N $\phi'_n(NA) = 1.1$. Это в 2.9 раза больше, чем ϕ_n для модельного MNA, т.е. сенсibilизированная флуоресценция вносит основной вклад в излучение NA в СВ44N.

Структура циклобутана СВ44N была оптимизирована методом DFT на уровне M06-2X/6-31G*. На рис. 3 показан конформер СВ44N, который образуется в реакции ФЦП EE изомера диады D44N. В этом конформере NA фрагмент максимально

удален от циклобутанового кольца. Расчет показывает, что один BQ заместитель находится на расстоянии 1.74 нм от NA фрагмента, другой – на расстоянии 1.89 нм.

Ранее при расчете тем же методом было найдено, что в циклобутане СВ14N, содержащем более короткую цепочку из одной метиленовой группы (схема 1), расстояние между центрами донорно-акцепторной пары меньше и составляет 1.44 нм [7]. Таким образом, уменьшение эффективности ПЭ при переходе от СВ14N к СВ44N согласуется с увеличением расстояния между донором и акцептором энергии в этих циклобутанах.

На рис. 4 показан экспериментальный и теоретический спектр поглощения СВ44N, рассчитанный на уровне TD-M06-2X/6-31G*, а также структура молекулярных орбиталей (МО), переходы между которыми дают основной вклад в соответствующие возбужденные состояния. Для удобства сравнения с экспериментальным спектром, расчетный спектр сдвинут батохромно на 0.8 эВ. В табл. 1 приведены параметры рассчитанного спектра: максимум полосы поглощения, вертикальная энергия возбуждения, сила осциллятора и состав перехода.

Следует отметить, что высшая занятая МО (highest occupied, далее – H), и соседняя (H-1) орбиталь локализованы на оксифениленовых заместителях у циклобутанового ядра, а низшая вакантная МО (lowest unoccupied, далее – L) – на одном из BQ заместителей. Ближайшие к граничным орбитали, локализованные на NA фрагменте – это (H-2) и (L + 1), но переход электрона именно между этими орбиталями определяет длинноволновую полосу $S_0 \rightarrow S_1$ (табл. 1). Это соответствует экспериментальным данным, согласно которым длинноволновый спад ДВПП циклобутана обусловлен поглощением NA фрагмента (рис. 1).

Следующие по энергии возбужденные состояния S_2 и S_3 обусловлены переходами электрона между МО, локализованными на BQ заместителях, рис. 4, что также соответствует экспериментальным данным. Далее идут $\pi\pi^*$ переходы в состоянии S_4 – S_6 (табл. 1) с участием МО (H-10) и (H-11), в которые существенные вклады вносят несвязывающие атомные орбитали атомов азота

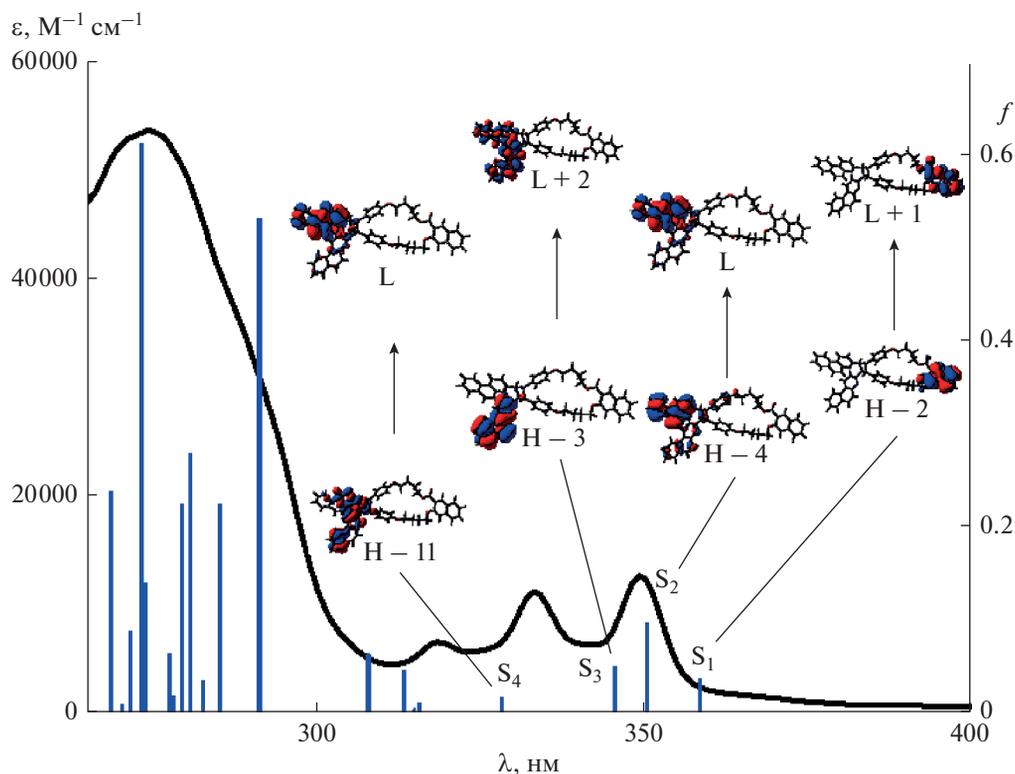


Рис. 4. Спектры поглощения циклобутана СВ44N, экспериментальный (правая ось) и теоретический (левая ось, расчет методом TD-M06-2X/6-31G*, спектр сдвинут батохромно на 0.8 эВ); показана структура молекулярных орбиталей, участвующих в указанных переходах, обозначения МО: H (highest occupied) – высшая занятая, L (lowest unoccupied) – низшая вакантная.

VQ заместителей, рис. 4. Обычно малоинтенсивные $\pi\pi^*$ переходы маскируются соседними более интенсивными $\pi\pi^*$ переходами.

Высоковозбужденные состояния S_{12} и S_{13} связаны с переходами электрона между занятыми орбиталями (H-1), (H) и вакантными орбиталями (L + 7), (L + 9), локализованными на оксифениленовых заместителях; эти состояния лежат по энергии выше S_1 состояния на 0.96 и 0.98 эВ, соответственно, что согласуется с положением ДВПП анизолы, см. выше.

Согласно экспериментальным данным, СВ44N не раскрывается при облучении светом 372 нм в полосе поглощения NA группы, т.е. возбуждение NA группы не приводит к реакции ретро-ФЦП. Отсюда следует вывод, что отсутствует ПЭ с NA^* на циклобутан.

Очевидно, что ПЭ с VQ^* на циклобутан происходит в S_2 (и S_3) $\pi\pi^*$ -возбужденном состоянии, локализованном на VQ группе, поскольку облучение СВ44N в области поглощения VQ групп приводит к реакции ретро-ФЦП.

Кроме VQ заместителей, СВ44N имеет оксифениленовые заместители у циклобутанового ядра. Заселение высоколежащих $\pi\pi^*$ возбужденных

состояний, локализованных на этих заместителях, также может приводить к реакции ретро-ФЦП. Этот вывод сложно подтвердить экспериментально, поскольку невозможно селективно возбудить оксифениленовые группы. Малоинтенсивные полосы поглощения этих групп в коротковолновой области спектра перекрываются интенсивными полосами поглощения VQ заместителей и NA группы, рис. 1. Из соотношения молярных показателей поглощения модельных соединений MBQ, MNA и анизолы можно оценить, что, например, на длине волны 260 нм VQ, NA и оксифениленовые группы поглощают 83, 11 и 6% света, соответственно, поэтому доля циклобутана, который может раскрыться в результате возбуждения оксифениленовых групп светом 260 нм, лежит в пределах ошибки измерения $\Phi_{ГРСА}$.

На рис. 5 показана диаграмма термов, на которой суммированы полученные экспериментальные и расчетные данные.

Для возбужденного MBQ^* существует два канала дезактивации – излучательный с константой скорости k_{fl} и безызлучательный с константой скорости k_{nr} , рис. 5. Поскольку время жизни

Таблица 1. Теоретический спектр поглощения циклобутана СВ44N: максимум полосы (λ_{\max}) и соответствующая вертикальная энергия возбуждения (E_v), сила осциллятора (f) и состав перехода, расчет методом TD-M06-2X/6-31G*, спектр сдвинут в сторону низких энергий на 0.8 эВ

Состояние ^a	λ_{\max} , нм	E_v , эВ	f	Состав ^b	%
S ₁	358	3.46	0.0365	H-2 → L + 1	81
S ₂	350	3.54	0.0966	H-4 → L	43
S ₃	345	3.59	0.0498	H-3 → L + 2 H-3 → L + 4	30 17
S ₄	328	3.78	0.0169	H-11 → L	47
S ₅	316	3.93	0.0101	H-6 → L H-10 → L + 2	20 18
S ₆	315	3.94	0.0041	H-10 → L + 2	28
S ₇	313	3.96	0.0454	H-3 → L + 2 H-3 → L + 4 H-5 → L + 2	29 25 17
S ₈	308	4.03	0.0629	H-7 → L + 1 H-2 → L + 5	57 26

^a Даны восемь низших синглетных возбужденных состояний с $\lambda_{\max} > 300$ нм; обозначения МО: H (highest occupied) – высшая занятая, L (lowest unoccupied) – низшая вакантная. ^b Приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 15%.

МВQ* $\tau = 6.61$ нс и $\phi_{fl} = 0.43$ [7], получаем $k_{fl} = \phi_{fl}/\tau = 6.54 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ и $k_{nr} = 8.66 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$.

Для возбужденного флуорофора ВQ* в составе СВ44N к этим двум процессам дезактивации, для которых, предположительно, сохраняются константы k_{fl} и k_{nr} , добавляются два дополнительных процесса, приводящие к тушению ВQ* – это ПЭ на NA группу с константой скорости k_{ET} (и квантовым выходом ϕ_{ET}) и ПЭ на циклобутановое ядро с константой скорости k_R (и квантовым выходом ϕ_R), который инициирует реакцию ретро-ФЦП, рис. 5. Суммарную эффективность тушения ВQ* по этим двум каналам можно определить как $\phi_Q = (\phi_{ET} + \phi_R) = 1 - \phi'_{fl}/\phi_{fl}$, где ϕ_{fl} и ϕ'_{fl} – квантовые выходы излучения флуорофора в свободном состоянии и при наличии тушения. Используя МВQ в качестве модели свободного флуорофора с $\phi_{fl} = 0.43$ и рассчитанное выше для ВQ в СВ44N значение $\phi'_{fl}(\text{ВQ}) = 0.052$, получаем $\phi_Q = 0.88$.

Из тушения ВQ* можно найти только суммарную эффективность тушения ϕ_Q , но не ее составляющие ϕ_{ET} и ϕ_R . Раздельно эти параметры можно оценить из других данных. Поскольку следствием ПЭ является как тушение донора, так и

сенсбилизация акцептора, эффективность ПЭ ϕ_{ET} можно рассчитать исходя из увеличения квантового выхода флуоресценции акцептора (в данном случае – NA):

$$\phi_{ET} = \left(\phi'_A / \phi_A - 1 \right) A_A / A_D,$$

где ϕ'_A и ϕ_A – квантовые выходы излучения акцептора в присутствии донора и в свободном состоянии, A_A/A_D – отношение оптических плотностей акцептора и донора энергии на длине волны возбуждения. Все необходимые параметры известны, см. выше, получаем $\phi_{ET} = 0.36$, после чего находим $\phi_R = \phi_Q - \phi_{ET} = 0.52$. Отсюда получаем значения констант скоростей $k_{ET} = 4.54 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $k_R = 6.55 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, что на порядок больше констант скоростей спонтанных процессов в свободном ВQ (в МВQ).

По теории Фёрстера [15], константа скорости ПЭ k_{ET} определяется временем жизни донора (τ_D), радиусом Фёрстера (R_0) и расстоянием между донором и акцептором (R):

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_0}{R} \right]^6.$$

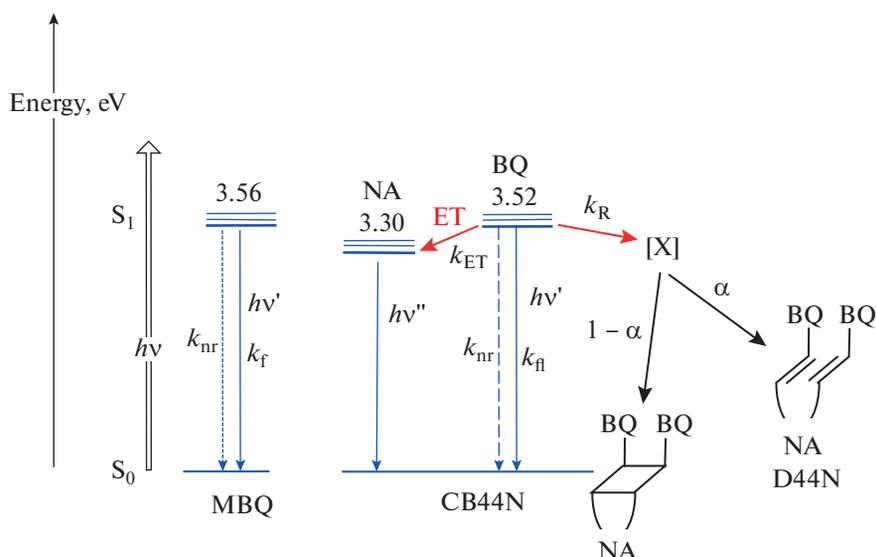


Рис. 5. Диаграмма термов для MBQ и CB44N, указаны энергии 0–0 переходов, рассчитанные по пересечению спектров поглощения и излучения, показаны излучательные и безызлучательные переходы; ET (energy transfer) – перенос энергии, X – интермедиат реакции ретро-ФЦП; обозначения параметров даны в тексте.

Ранее для донорно-акцепторной пары BQ–NA был рассчитан интеграл перекрытия по модели Фёрстера $J = 8.9 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$ [7]. С использованием этого параметра и среднего значения ориентационного фактора $\kappa^2 = 2/3$, получаем для пары BQ–NA радиус Фёрстера $R_0 = 2.01 \text{ nm}$. С учетом рассчитанного значения k_{ET} , получаем среднее расстояние между BQ и NA в CB44N $R = 1.67 \text{ nm}$, что согласуется с результатами квантовохимических расчетов, согласно которым в максимально развернутом конформере циклобутана расстояние BQ–NA равно 1.74 и 1.89 нм для разных BQ заместителей, см. выше.

Квантовый выход реакции ретро-ФЦП, измеренный по кинетике спектральных изменений, $\phi_{\text{ррса}} = 0.11$, что меньше рассчитанного квантового выхода $\phi_{\text{R}} = 0.52$, т.е. основная часть энергии возбуждения диссипирует, не приводя к раскрытию циклобутана. По-видимому, в результате ПЭ на циклобутановое ядро сначала образуется интермедиат X, и квантовый выход ϕ_{R} характеризует именно этот первичный процесс, рис. 5. Далее некоторая часть X, определяемая фактором распределения α , превращается в диаду, остальная часть $(1-\alpha)$ возвращается в исходный циклобутан, рис. 5. Из соотношения $\phi_{\text{ррса}}/\phi_{\text{R}}$ получаем значение $\alpha = 0.21$.

Известно, что циклобутаны с вицинальными ароматическими заместителями, например, производными карбазола, проявляют эксимерную флуоресценцию при наличии дополнительного мостика, обеспечивающего более близкое расположение заместителей друг к другу (карбазолофаны) [16]. Для исследуемого ряда циклобутанов

также нельзя полностью исключить возможность образования эксимера между двумя BQ заместителями, поскольку экспериментально наблюдаются основные характеристики эксимера – батофлорно сдвинутый спектр флуоресценции (который в данном случае приписывается излучению NA) при сохранении спектра возбуждения флуоресценции BQ.

В любом случае, и образование эксимера, и ПЭ от BQ к NA, являются конкурентными процессами по отношению к реакции ретро-ФЦП. Для выяснения детального механизма реакции ретро-ФЦП и возможных конкурентных процессов необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Ранее тушение BQ в циклобутане CB14N было приписано ПЭ $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$, без учета вклада ПЭ на циклобутановое ядро [7]. Учет этого канала тушения по приведенному выше алгоритму дает следующие параметры для CB14N: $\phi_{\text{Q}} = 0.95$, $\phi_{\text{ET}} = 0.5$, $\phi_{\text{R}} = 0.45$. Для CB14N $\phi_{\text{ррса}} = 0.079$, поэтому фактор распределения в интермедиате X для этого циклобутана $\alpha = 0.18$, что близко к значению для CB44N.

Таким образом, при переходе от CB14N к CB44N эффективность ПЭ ϕ_{ET} уменьшается от 0.5 до 0.36, при этом увеличиваются как ϕ_{R} , от 0.45 до 0.52, так и $\phi_{\text{ррса}}$, от 0.079 до 0.11. Это согласуется с выводом, что в рассматриваемом ряду родственных циклобутанов процесс ПЭ $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$ конкурирует с реакцией ретро-ФЦП и приводит к снижению ее эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тетразамещенного циклобутана СВ44N, имеющего у одной из сторон четырехчленного цикла два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя, а у противоположной стороны цикла — две вицинальные фенильные группы с окси-заместителями в *para*-положении, которые связаны с удаленным нафтиленовым (NA) каркасом тетраметиленовыми “мостиками”.

В циклобутане СВ44N под действием света, приводящего к возбуждению BQ заместителей, наблюдается индуктивно-резонансный (Фёрстеровский, FRET) перенос энергии (ПЭ) от BQ* к NA, приводящий к тушению BQ* и сенсбилизации NA, а также реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП). Предполагается, что ретро-ФЦП инициируется процессом ПЭ от BQ* на циклобутановое ядро, в результате которого образуется интермедиат X. Далее некоторая часть X превращается в диаду, остальная часть возвращается в исходный циклобутан. Соотношение между двумя каналами превращения X характеризуется фактором распределения α .

Квантовохимические DFT расчеты показали, что расстояние между центрами донорно-акцепторных пар BQ-NA в СВ44N увеличивается по сравнению с циклобутаном СВ14N, имеющим более короткий метиленовый мостик. Увеличение расстояния между BQ и NA коррелирует с уменьшением эффективности переноса энергии BQ → NA и увеличением квантового выхода реакции ретро-ФЦП. Полученные данные, а также сравнение свойств серии родственных циклобутанов показывают, что ПЭ BQ → NA является процессом, конкурирующим с реакцией ретро-ФЦП, поэтому спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства циклобутанов зависят от длины метиленовых мостиков в этих соединениях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poplata S., Troster A., Zou Y.Q., Bach T. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9748.
2. Hoffmann N. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1052.
3. Ramamurthy V., Sivaguru J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9914.
4. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
5. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
6. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
7. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Ushakov E.N. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 3218.
8. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. P. 120565.
9. Nishimura J., Nakamura Y., Hayashida Y., Kudo T. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 679.
10. Russo V., Curutchet C., Mennucci B. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 853.
11. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
12. Gaussian 09, Revision B.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
13. Bunker R.J., Peyerimho S.D. // Chem. Phys. 1975. V. 8. P. 56.
14. Dearden J.C., Forbes W.F. // Can. J. Chem. 1950. V. 37. P. 1305.
15. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G., Valeur B., Wirz J. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
16. Nakamura Y., Kaneko M., Tani K., Shinmyozu T., Nishimura J. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 8706.

УДК 661.742.24;54-126

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОПЕНТАНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В ОДНО- И ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2022 г. Э. Р. Жиганшина^{а, *}, М. В. Арсеньев^а, Д. А. Колымагин^б, М. А. Батенькин^а,
С. А. Чесноков^а, А. Г. Витухновский^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Троицкая 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер. 9, Долгопрудный, 141700 Россия

*E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Синтезированы два новых фотоинициатора ряда α, α -бис(арилиден)циклопентанонов несимметричной структуры, содержащих по два метакрилатных фрагмента. Исследованы электрохимические и фотолюминесцентные свойства инициаторов. В присутствии инициаторов осуществлена фотополимеризация триакрилата пентаэритрита под действием излучения $\lambda = 365/405$ нм (однофотонный процесс) и сфокусированным излучением фемтосекундного лазера с длиной волны 780 нм (двухфотонный процесс). Для каждого инициатора определены “окна изготовления” и методом DLW-наноитографии изготовлены 3D-микроструктуры сложной архитектуры.

Ключевые слова: бензилиденциклопентанон, метакрилат, фотоинициатор, фотополимеризация, двухфотонная фотополимеризация

DOI: 10.31857/S0023119322050175

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование метода фотополимеризации в промышленности связано с тем, что он объединяет спектр экономических и экологических требований, среди которых возможность проведения высокоэнергетических процессов при температуре окружающей среды и без растворителя, временной и пространственный контроль над протеканием реакций [1, 2]. Фотоинициатор является одним из главных компонентов в фотополимеризующейся композиции (ФПК), который определяет спектральный диапазон иницирующего излучения, эффективность полимеризации и конечную конверсию мономера. В последнее время для снижения миграционных характеристик и увеличения реакционной способности фотоинициатора в его молекулу вводят полимеризационноспособные группы, получая фотоинициаторы-мономеры [3–5]. Перспективной областью использования фотополимеризации является двухфотонная 3D-наноитография, в частности метод прямого лазерного письма (Direct Laser Writing – DLW-

фотоитография) [6, 7]. Двухфотонный механизм фотоиницирования предполагает одновременное поглощение инициатором двух фотонов с образованием возбужденного состояния молекулы, идентичного по энергии возбужденному состоянию при однофотонном поглощении. Рабочая длина волны, например, Ti-сапфирового лазера, составляет ~800 нм, соответственно, максимум длины волны поглощения фотоинициатора должен находиться в области 400 нм. Бензилиденциклопентаноновые красители – известные фотоинициаторы одно- и двухфотонной фотополимеризации [8–10], чувствительные в видимом диапазоне спектра. Ранее были получены симметричные структуры метакрилатированных бисарилиденциклопентанонов, содержащих две акрилатные группы и четыре метакрилатные группы [11, 12]. В качестве фотоинициаторов они продемонстрировали низкие миграционные характеристики из конечных полимеров. С использованием ФПК на основе тетраметакрилата бисарилиденциклопентанона методом DLW-наноитографии получены

структуры с минимальной шириной линии 70 нм. В настоящей работе синтезированы новые несимметричные диметакрилатсодержащие красители ряда α,α -бис(арилден)циклопентанонов. Исследована их реакционная способность в реакции фотоинициирования одно- и двухфотонной

фотополимеризации пентаэритритол триакрилата (ПЭТА). На примере одного из фотоинициаторов изготовлены микроструктуры методом DLW-наноитографии. Структурные формулы используемых в работе соединений и их обозначения приведены на схеме 1.

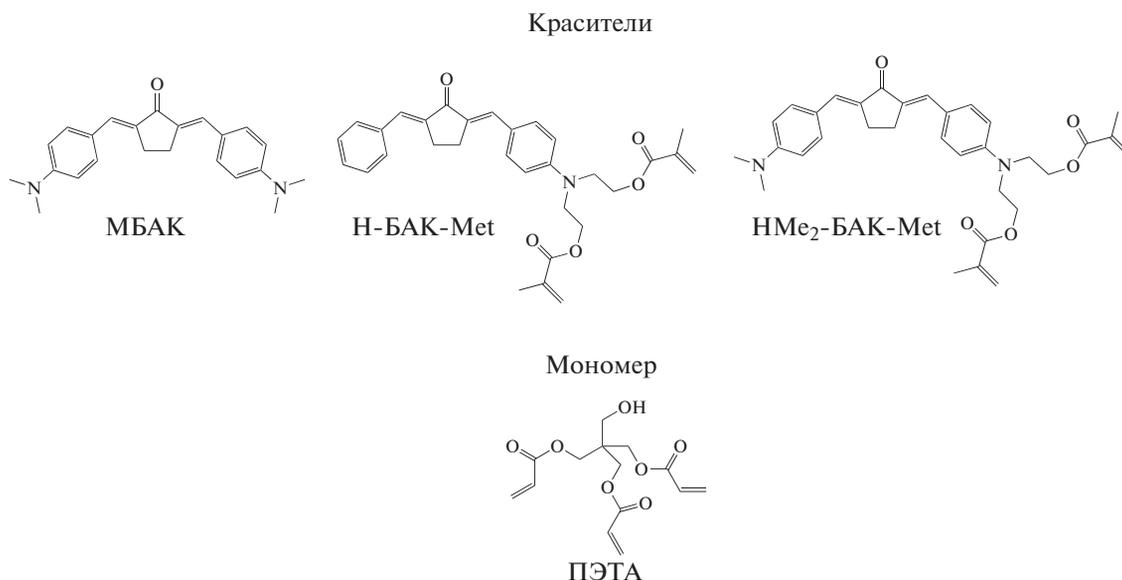


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты: МБАК получен по методике [12]. Пентаэритритол триакрилат (ПЭТА) (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по стандартной методике [13].

2-((E)-бензилиден)-5-((E)-4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бензилиден)циклопентан-1-он (3a). К раствору 1.62 г (28 ммоль) КОН в 20 мл смеси MeOH–H₂O добавляли 2.39 г (5.8 ммоль) альдегида **1** (синтезирован по методике [12]) и 1 г (5.8 ммоль) соединения **2a** (синтезирован по методике [14]). Реакционную смесь перемешивали 2 ч, метанол упаривали, красно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили в вакуумном шкафу. Выход: 1.52 г (72%). $T_{пл} = 143–145^{\circ}\text{C}$. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 3.04 (м, 4H, CH₂ (циклопентанон)), 3.48 (т, 4H, CH₂, J = 5.3 Гц), 3.55 (т, 4H, CH₂, J = 5.3 Гц), 4.72–4.84 (широкий с, 2H, OH), 6.80 (д, 2H, C_{анил}, J = 9.0 Гц), 7.21 (м, 3H, C_{арил}), 7.35 (с, 2H, CH), 7.46 (д, 2H, C_{анил}, J = 9.0 Гц), 7.51 (м, 2H, C_{арил}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 26.54, 53.59, 58.60, 112.08, 129.17, 129.32, 129.54, 130.88, 131.27, 133.35, 134.60, 136.17, 139.26, 149.84, 194.95. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1370, 1517, 1582, 1680, 2920, 3400.

((4-((E)-(3-((E)-бензилиден)-2-оксоциклопентил-ден)метил)фенил)азандиил)бис(этан-2,1-ди-ил) бис(2-метакрилат) (H-БАК-Met). К суспензии соединения **3a** (1 г, 2.7 ммоль) в дихлорметане (20 мл) добавляли NEt₃ (0.72 мл, 5.4 ммоль) и метакрилоилхлорид (0.52 мл, 5.4 ммоль). Смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, промывали водой. Экстракт сушили Na₂SO₄ и фильтровали. К раствору в дихлорметане добавляли гексан (30 мл) и продукт кристаллизовали, фильтровали и сушили при температуре окружающей среды. Диметакрилат **H-БАК-Met** был выделен в виде красных кристаллов. Выход: 0.66 г (60%). $T_{пл} = 94–96^{\circ}\text{C}$. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 1.91 (с, 6H, CH₃(мет)), 3.04 (м, 4H, CH₂ (циклопентанон)), 3.71 (т, 4H, NCH₂, J = 7.2 Гц), 4.32 (т, 4H, OCH₂, J = 7.2 Гц), 5.54 (с, 2H, C_{мет}-H), 6.06 (с, 2H, C_{мет}-H), 6.81 (д, 2H, C_{анил}, J = 9.0 Гц), 7.24 (м, 1H, C_{арил}), 7.34 (м, 2H, C_{арил}), 7.37 (с, 2H, CH), 7.51 (м, 2H, C_{анил}), 7.56 (м, 2H, C_{арил}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 18.25, 26.50, 50.12, 64.42, 111.86, 125.35, 127.48, 128.42, 128.64, 129.37, 129.61, 133.82, 134.09, 136.24, 136.33, 137.22, 150.63, 167.62, 167.65. ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1377, 1520, 1572, 1680, 1717, 2920.

2-((E)-4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бензилиден)-5-((E)-4-(диметиламино)бензилиден)циклопентан-1-он (36). К раствору 2 г (36 ммоль) КОН в 20 мл смеси MeOH-H₂O добавляли 1.94 г (4.6 ммоль) альдегида **1** и 1 г (4.6 ммоль) соединения **26** (синтезирован по методике [15]). Реакционную смесь перемешивали 2 ч, метанол упаривали, красно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили в вакуумном шкафу. Выход: 1.24 г (50%). $T_{пл} = 155-157^{\circ}\text{C}$. Найдено (%): С 73.80; Н 7.39. ¹Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 2.85 (м, 4Н, СН₂ (циклопентанон)), 2.98 (с, 6Н, NCH₃), 3.48 (т, 2Н, NCH₂, J = 9.8 Гц), 3.54 (т, 4Н, OCH₂, J = 9.8 Гц), 4.78 (т, 2Н, OH, J = 9.8 Гц), 6.73 (д, 2Н, C_{анилОН}, J = 8.0 Гц), 6.78 (д, 2Н, C_{анил}, J = 8.0 Гц), 7.27 (с, 2Н, СН), 7.49 (м, 2Н, C_{анил}), 7.50 (м, 2Н, C_{анилОН}). ¹³С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*₆, δ, м.д.): 26.53, 37.66, 53.59, 58.60, 112.02, 112.35, 127.28, 129.44, 129.56, 133.67, 136.37, 150.11, 151.45, 190.87. ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1376, 1450, 1523, 1586, 1688, 2923, 3400.

((4-((E)-3-((E)-4-(диметиламино)бензилиден)-2-оксоциклопентилен)метил)-фенил)азандиил)бис-(этан-2,1-диил) бис(2-метакрилат) (NMe₂-БАК-Met). К суспензии соединения **36** (1 г, 2.5 ммоль) в дихлорметане (20 мл) добавляли NEt₃ (0.75 мл, 5 ммоль) и метакрилоилхлорид (0.48 мл, 5 ммоль). Смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, промывали водой. Экстракт сушили Na₂SO₄ и фильтровали. К раствору в дихлорметане добавляли гексан (30 мл) и продукт кристаллизовали, фильтровали и сушили при температуре окружающей среды. Диметакрилат NMe₂-БАК-Met был выделен в виде красно-оранжевых кристаллов. Выход: 0.97 г (73%). $T_{пл} = 170-172^{\circ}\text{C}$. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.93 (с, 6Н, CH₃(мет)), 3.04 (м, 4Н, CH₂ (циклопентанон)), 3.08 (с, 6Н, NCH₃), 3.74

(т, 4Н, NCH₂, J = 11.6 Гц), 4.35 (т, 4Н, OCH₂, J = 11.6 Гц), 5.58 (с, 2Н, C_{мет}Н), 6.09 (с, 2Н, C_{мет}Н), 6.65 (д, 2Н, C_{анилОН}, J = 8.0 Гц), 6.75 (д, 2Н, C_{анил}, J = 8.0 Гц), 7.51 (с, 2Н, СН), 7.54 (м, 2Н, C_{анил}), 7.56 (м, 2Н, C_{анилОН}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 18.33, 26.63, 49.44, 61.55, 111.06, 111.98, 125.40, 126.16, 129.16, 129.30, 132.56, 136.18, 136.31, 150.63, 151.71, 167.62, 191.80. ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1374, 1464, 1521, 1588, 1670, 1714, 2920.

Электрохимические исследования проводили согласно методике, описанной в [12].

Спектрофотометрические исследования красителей проводили согласно методике, описанной в [12]. Константы фотопревращения красителей (*k*, М⁻¹с⁻¹) определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в графических координатах 1/С – *t*, где С (М) – концентрация красителя, *t* (мин) – время экспозиции. Исследования одно- и двухфотонной фотополимеризации красителей проводили согласно методикам, описанным в [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стартовым соединением для синтеза искомого красителя является альдегид **1**, полученный из *N*-фенилдиэтанолamina (схема 2). Несимметричные бисарилиденциклопентаноны **H-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** были синтезированы в две стадии. На первой стадии получили диолы **3a** и **36** взаимодействием соединений **2a** и **26** с эквивалентным количеством альдегида **1** в присутствии КОН в водно-спиртовой среде. Реакция с избытком хлорангидрида метакриловой кислоты (2.5 экв) в хлористом метиле в течение 24 ч приводит к образованию целевых диметакрилатов **H-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** с выходами 60 и 73% соответственно. Все соединения выделены и охарактеризованы физико-химическими методами исследования (ЯМР, ИК, УФ спектроскопиями).

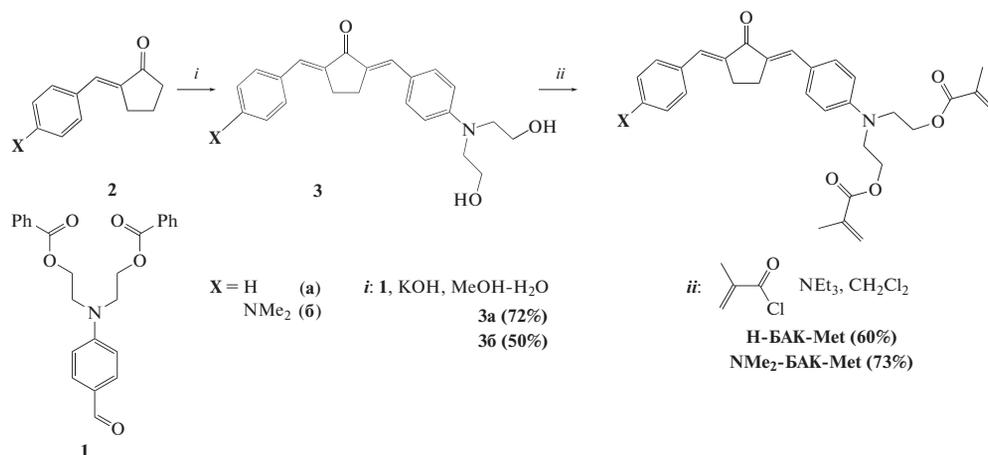


Схема 2.

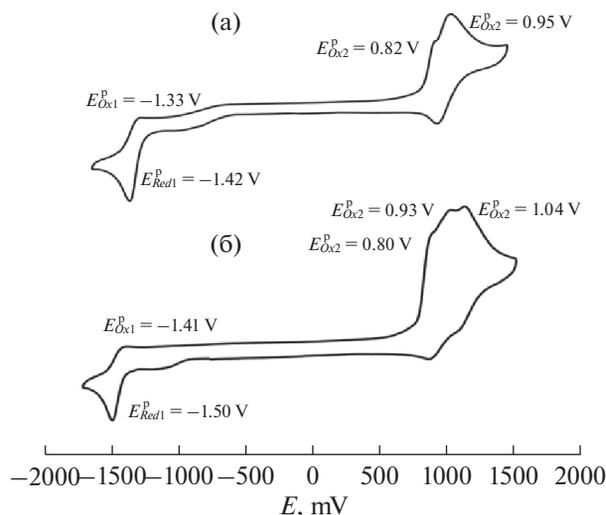


Рис. 1. Кривые ЦВА соединений **H-BAK-Met** (а) и **NMe₂-BAK-Met** (б). MeCN, Ag/AgCl/KCl(нас.), 0.1 М (NBu₄)ClO₄, скорость сканирования 200 мВ с⁻¹.

Дальнейшие исследования по фотохимии, одно- и двухфотонной фотополимеризации для инициаторов (красителей) **H-BAK-Met** и **NMe₂-BAK-Met** представлены в сравнении с известным в литературе инициатором **МБАК**. Методом цикловольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства красителей в растворах ацетонитрила (MeCN). Вид кривых ЦВА соединений **H-BAK-Met** и **NMe₂-BAK-Met** имеют аналогичный соединению **МБАК** характер: наблюдается квазиобратимая волна восстановления в области -1.5–1.3 В (восстановление карбонильной группы) и две необратимые (в случае соединения **NMe₂-BAK-Met**

(рис. 1б) три волны) слаборазрешенные волны окисления в области 0.8–1.1 В, соответствующие окислению третичных аминов (рис. 1). Полученные значения для **МБАК** близки к литературным данным [16]. Таким образом, введение заместителей в аминофрагмент, а также его отсутствие, подобно соединению **H-BAK-Met**, незначительно изменяет окислительно-восстановительные свойства бисарилиденовых красителей, а влияет лишь на растворимость соединения.

Объединенные графики нормированных электронных спектров поглощения и флуоресценции для соединений **МВАС**, **H-BAK-Met** и **NMe₂-**

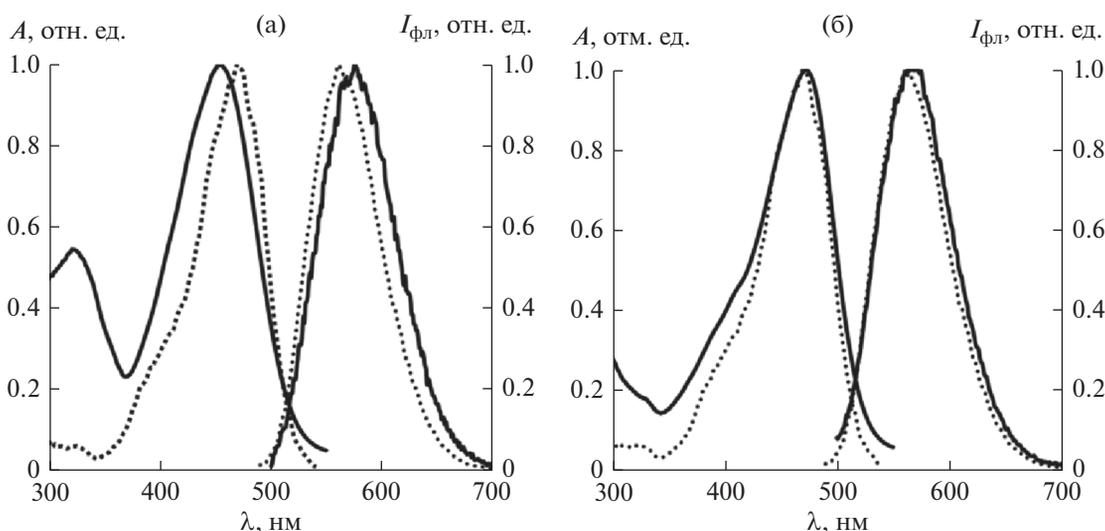


Рис. 2. Нормированные электронные спектры поглощения (A) и флуоресценции ($I_{\text{фл}}$) для соединений **МБАК** (пунктирная линия), **H-BAK-Met** (а) и **NMe₂-BAK-Met** (б) в ДМСО, $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм, при комнатной температуре.

БАК-Met в ДМСО представлены на рис. 2, фотофизические характеристики – в табл. 1. Все красители имеют интенсивную полосу поглощения в интервале 350–530 нм. Для **Н-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** наблюдается полоса поглощения, особенно заметная для **Н-БАК-Met**, в области ~300 нм. Появление этой полосы может быть обусловлено не столько отсутствием метакрилатных групп с одной стороны молекулы, сколько отсутствием донорной NMe₂-группы, приводящей к нарушению симметрии зарядов донорных и акцепторных составляющих молекулы. Гипсохромный сдвиг λ_{max} в спектре поглощения **Н-БАК-Met** относительно **МБАК** составляет 22 нм, при этом коэффициент экстинкции уменьшается в 1.34 раза (табл. 1). В то же время спектральные характеристики **NMe₂-БАК-Met** близки к таковым для **МБАК**. Максимумы λ флуоресценции для **Н-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** смещены в длинноволновую область относительно **МБАК** на 16 и 4 нм соответственно.

Облучение растворов **МБАК**, **Н-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** светом $\lambda = 395$ нм приводит к их обесцвечиванию (рис. 3а). Кинетика фотопревращения красителей описывается уравнением реакции второго порядка и соответствует межмолекулярному механизму переноса электрона и протона [11]. На рис. 3б представлена зависимость отношения оптических плотностей A/A_0 от времени экспозиции для каждого из красителей. Видно, что скорость фотопревращения для

Таблица 1. Фотофизические характеристики соединений **МБАК***, **Н-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met** в ДМСО

Соединение	$\lambda_{\text{полл}}$, нм	ϵ , M ⁻¹ см ⁻¹	$\lambda_{\text{фл}}$, нм
МБАК	475	79400	560
Н-БАК-Met	453	59120	576
NMe₂-БАК-Met	472	78200	564

* Данные из [11].

NMe₂-БАК-Met ($k_{\text{NMe}_2\text{-БАК-Met}} = 1.32 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) превышает таковую для **МБАК** ($k_{\text{МБАК}} = 0.62 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и **Н-БАК-Met** ($k_{\text{Н-БАК-Met}} = 0.25 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) в 5 и 2 раза соответственно. Такое различие в скоростях реакции может быть обусловлено легкостью образования комплекса столкновения в случае **NMe₂-БАК-Met** за счет наличия незкранированной этиметакрилатными фрагментами NMe₂-группы.

Кинетику однофотонной фотополимеризации исследовали на ИК фурье-спектрометре ФТ-801 (ООО НПР “Симекс”, Новосибирск, Россия). ИК-спектры снимались методом нарушенного полного внутреннего отражения с интервалом 5 с. Облучение композиции проводили светодиодной системой с $\lambda = 365$ и 405 нм с диапазоном мощностей облучения 0–300 мВт/см². Конверсию (Р) определяли как уменьшение содержания двой-

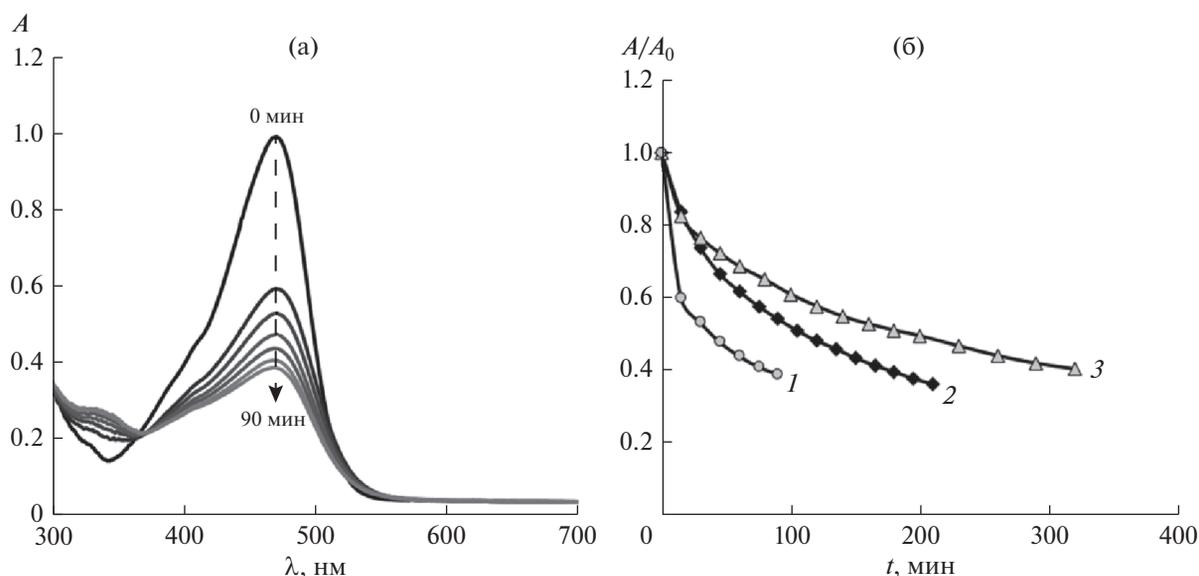


Рис. 3. Изменения спектров поглощения раствора **NMe₂-БАК-Met** (а) в ДМСО и зависимость отношений оптических плотностей A/A_0 от времени экспозиции t для соединений **NMe₂-БАК-Met** (1), **МБАК** (2) и **Н-БАК-Met** (3), $\lambda = 395$ нм, воздух.

Таблица 2. Кинетические параметры одно- и двухфотонной фотополимеризации ПЭТА в присутствии МБАК, Н-БАК-Met и NMe₂-БАК-Met

№	Фотоинициатор (ФИ)	[ФИ], мМ	$W_0 \times 10^3$, с ⁻¹	P , %	FW, мВт
К1	МБАК*	2.5	2.2	12	17–30
К2	Н-БАК-Met	2.5	3.9	17	10–47
К3	NMe ₂ -БАК-Met	2.5	4.0	19	6–50
К4	Н-БАК-Met	11.5	5.3	24	3–22

*Приведены данные из [12].

ных связей в реакционной смеси относительно количества двойных связей в исходной композиции. В качестве внутреннего стандарта служила полоса поглощения С=О-группы (1720 см⁻¹). Для изучения фотоиницирующей способности МБАК, Н-БАК-Met и NMe₂-БАК-Met были приготовлены четыре ФПК на основе ПЭТА, обозначение и состав которых представлены в табл. 2.

Все красители инициируют полимеризацию ПЭТА (рис. 4, табл. 2). Наибольшей эффективностью среди К1-К3 обладает NMe₂-БАК-Met в составе композиции К3. Композиция К1 имеет худ-

шие кинетические характеристики. Следует отметить, что растворимость Н-БАК-Met в ПЭТА значительно выше, чем у остальных красителей. Это позволяет изучать фотополимеризацию в присутствии Н-БАК-Met в широком диапазоне концентраций инициатора без использования добавок растворителя. Увеличение концентрации Н-БАК-Met в композиции в 5 раз (К4) приводит к увеличению как начальной скорости процесса, так и предельной конверсии мономера (табл. 2).

Фотоиницирующая способность композиций К1-К4 в двухфотонной фотополимеризации исследовали на установке Nanoscribe Photonics Professional. Режимы литографии для исследуемых ФПК были подобраны с использованием воздушного объектива 20× с числовой апертурой NA = 0.5. Для определения порога фотополимеризации и переэкспозиции проводили тест, в котором варьировали мощность лазерного излучения и скорость сканирования. Результаты приведены в табл. 2. Разность мощностей между порогом полимеризации и переэкспозицией представляет собой рабочий диапазон мощностей фотополимеризации или “окно изготовления” (FW – fabrication window). Поскольку стандартная рабочая скорость для изготовления 3D-структур составляет 100 мкм/с, то значения FW для К1-К4 определены для этой скорости (табл. 2). Введение в структуру МБАК этилметакрилатных групп позволяет существенно расширить интер-

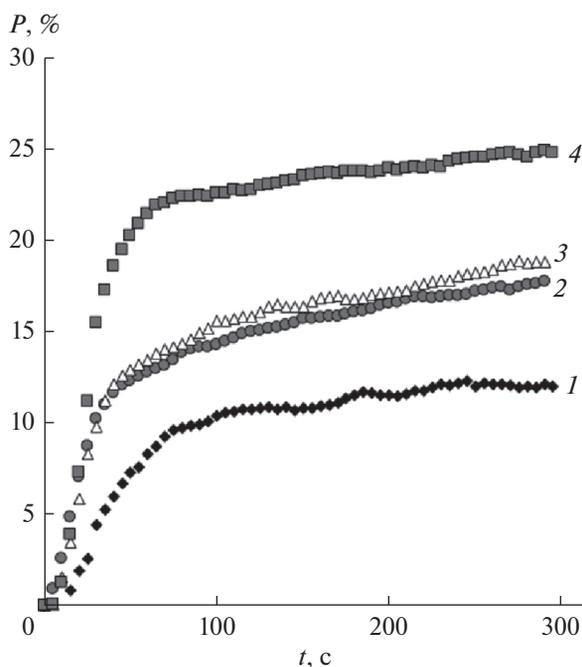


Рис. 4. Кинетические кривые однофотонной фотополимеризации ПЭТА: 1 – К1, 2 – К2, 3 – К3, 4 – К4. $\lambda = 395$ и 405 нм, мощность облучения 210 мВт/см². Время полимеризации 5 мин. Воздух.

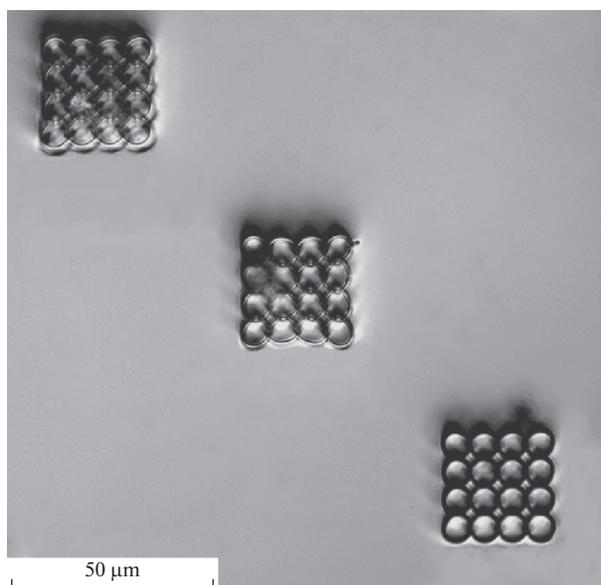


Рис. 5. Фотография полимерных цилиндрических спиральных микроструктур, полученных из композиции К4.

вал рабочих мощностей (К2 и К3, табл. 2). Увеличение содержания **Н-БАК-Met** в 5 раз (К4) снижает порог фотополимеризации до 3 мВт, но при этом переэкспозиция наблюдается уже при 22 мВт. Из этой композиции методом DLW-фотолиитографии были изготовлены 3D-микроструктуры сложной архитектуры, фотографии которых приведены на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые несимметричные бис-арилденциклопентаноны **Н-БАК-Met** и **NMe₂-БАК-Met**. Установлено, что новые красители инициируют как одно-, так и двухфотонную фотополимеризацию ПЭТА, причем эффективность фотоиницирования **Н-БАК-Met** выше за счет лучшей его растворимости в ПЭТА. На примере композиции на основе **Н-БАК-Met** (11.5 мМ) в ПЭТА были изготовлены 3D-микроструктуры сложной архитектуры.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 58. № 16. P. 5170.
2. *Schmitz C., Poplata T., Feilen A., Strehmel B.* // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 144. № 105663.
3. *Wu Q., Mo Y., Zhang Y., Li F., Deng M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. № 20. P. 2100221.
4. *Zhang T., Jiang B., Huang Yu.* // *Compos. B. Eng.* 2018. V. 140. P. 214.
5. *Xu Y., Noirbent G., Brunel D., Ding Z., Gignes D., Graff B., Xiao P., Dumur F., Lalevée J.* // *Dyes Pigm.* 2021. V. 185. № 108900.
6. *Schumann M., Bückmann T., Gruhler N., Wegener M., Pernice W.* // *Light Sci. Appl.* 2014. V. 3. P. e175.
7. *Gehring H., Eich A., Schuck C., Pernice W.H.* // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 20. P. 5089.
8. *Li Zh., Pucher N., Cicha K., Torgersen J., Ligon S.C., Ajami A., Husinsky W., Rosspeintner A., Vauthey E., Naumov S., Scherzer T., Stampfl J., Liska R.* // *Macromol.* 2013. V. 46. № 2. P. 352.
9. *Pooza L., Gottschaldt M., Markweg E., Hauptmann N., Hildebrand G., Pretzel D., Hartlieb M., Reichardt C., Kübel J., Schubert U.S., Mollenhauer O., Dietzek B., Liefelth K.* // *Adv. Eng. Mater.* 2017. V. 19. № 3. P. 1600686.
10. *Wan X., Zhao Yu., Xue J., Wu F., Fang X.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2009. V. 202. № 1. P. 74.
11. *Huang X., Zhang Yu., Shi M., Zhang Yu., Zhao Yu.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 2273.
12. *Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Burkatovsky D.S., Baranov E.V., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Matital R.P., Aleynik D.Ya., Chesnokov S.A.* // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 162. P. 110917.

13. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of laboratory chemicals. Amsterdam: Elsevier Inc. Butterworth-Heinemann, 2003.
14. *Vatsadze S.Z., Sviridenkova N.V., Manaenkova M.A., Semashko V.S., Zyk N.V.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 9. P. 2224.
15. *Galambos J., Wágner G., Nógrádi K., Bielik A., Molnár L., Bobok A., Horváth A., Kiss B., Kolok S., Nagy J., Kurkó D., Bakk M.L., Vastag M., Sághy K., Gyertyán I., Gál K., Greiner I., Szombathelyi Z., Keseru G.M., Domány G.* // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2010. V. 20. № 15. P. 4371.
16. *Vatsadze S.Z., Gavrilova G.V., Zyuz'kevich F.S., Nuriev V.N., Krut'ko D.P., Moiseeva A.A., Shumyantsev A.V., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Gromova S.P.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 7. P. 1761.

УДК 547.756;544.526.2;66.095.26.085

ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ И ФОТОИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 1-ГЕКСАДЕЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 5 ЗАМЕСТИТЕЛИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2022 г. Н. А. Леньшина^{а, *}, М. В. Арсеньев^а, А. А. Фагин^а, А. В. Богданов^б, С. А. Чесноков^а^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, ул. Троицкая 49, Нижний Новгород, 603950 Россия^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр” Российской Академии наук, ул. Лобачевского 2/31, Казань, 420111 Россия

*E-mail: lennin@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые 1-гексадецильные производные изатина, содержащие в положении 5 заместители различной природы. Исследована кинетика их фотовосстановления под действием видимого излучения в присутствии 4-метил-*N,N*-диметиланилина и триэтиламина. Установлено, что константа скорости фотовосстановления увеличивается в ряду замещенных изатинов $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{Br}$. Показано, что система “изатин–амин” инициирует фотополимеризацию видимым излучением олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2. Эффективность фотоинициирования коррелирует с активностью изатинов в реакции фотовосстановления.

Ключевые слова: изатин, амин, фотовосстановление, фотоинициирование, фотополимеризация

DOI: 10.31857/S0023119322050096

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть фотоинициирующих систем, чувствительных к УФ и видимому излучению, основана на реакции фотовосстановления карбонилсодержащего соединения, в ходе которой происходит генерация инициирующих фотополимеризацию радикалов [1–6]. Изатин – хорошо известное природное карбонилсодержащее соединений, поглощающее излучение в видимом диапазоне. Ввиду наличия у него, а также у гетероциклических соединений, включающих изатиновый фрагмент, разнонаправленной биологической активности, изатин и его производные обычно используется в качестве прекурсоров для синтеза широкого спектра биологически активных соединений [7–10]. В полимерной химии изатины служат структурными блоками для получения полимеров [11–13], в то время как использованию изатинов в системах фотоинициирующих радикальную полимеризацию посвящены лишь единичные исследования. Так, авторами [14] показано, что изатин может быть использован в качестве фотосенсибилизатора для фотополимеризации метилметакрилата под действием видимого излучения при 40°C в атмосфере азота. Известно,

что изатин и *N*-метилизатин способны к фотовосстановлению с образованием радикалов при облучении видимым светом в присутствии доноров водорода, таких как третичные амины, фенолы и ароматические соединения [15, 16]. Это позволяет говорить о потенциальной способности систем “изатин–донор водорода” инициировать радикальную полимеризацию (мет)акриловых мономеров.

1-Гексадецильные производные изатина поглощают излучение в диапазоне 400–500 нм и, в сравнении с изатином, лучше растворяются в органических растворителях и мономерах. Это делает 1-гексадецильные производные изатина более подходящими, чем изатин компонентами фотоинициирующих систем для свободнорадикальной полимеризации под действием видимого излучения.

Данная статья посвящена синтезу новых 1-гексадецильных производных изатина с различными заместителями в 5-положении, изучению реакции их фотовосстановления в присутствии доноров водорода 4-метил-*N,N*-диметиланилина (*N,N*-диметил-пара-толуидин, ДМПТ) и триэтиламина (ТЭА) (схема 1), а также исследованию возможности использования системы “изатин–амин”

для фотоиницирования радикальной полимеризации на примере олигокарбонатдиметакрилата

ОКМ-2. Структурные формулы объектов исследования приведены на схеме 1.

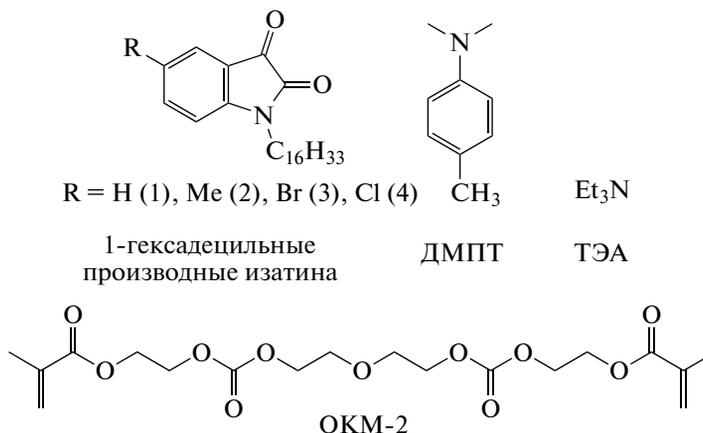


Схема 1. Объекты исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

1-гексадецилизатин **1** синтезировали по ранее описанной методике [17]. Триэтиламин (“Aldrich”) очищали перегонкой. 4-Метил-*N,N*-диметиланилин (“Aldrich”) очищали перегонкой при пониженном давлении. Бензол (“ХимРеактив”) и α,ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси) этиленоксиэтилена (ОКМ-2, “РеперНН”) очищали по известным методикам [18, 19]. Перхлорат тетрабутиламмония Bu_4NClO_4 (99%, “Aldrich”) дважды перекристаллизовывали из водного этилового спирта и сушили в вакууме при 50°C.

Оборудование

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах Bruker Avance-400 в CDCl_3 , $\text{DMCO-}d^6$ или смеси $\text{CDCl}_3/\text{DMCO-}d^6$. Масс-спектры MALDI регистрировали на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF. ИК спектры изатинов получены на приборе “Bruker Vector-22”. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector 2000 CHNS-O. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56. Цикловольтамперометрические эксперименты проводили с помощью потенциостата “Elins P-45X”. ИК спектры для исследования кинетики фотополимеризации регистрировали на Фурье-спектрометре ФТ-801 с универсальной приставкой НПВО-А (Симэкс, Россия).

Синтез 1-гексадецильных производных изатина, содержащих в положении 5 заместители различной природы

Общая методика синтеза производных изатина (2–4). К раствору производного изатина (10 ммоль) в 20 мл ДМФА при перемешивании на магнитной мешалке при 5°C медленно присыпали 0.42 г (10 ммоль, 60% суспензия в минеральном масле) гидроксида натрия. Через 30 мин в реакционную массу при 20°C добавляли по каплям 0.95 ммоль 1-бромгексадекана. Полученный раствор перемешивали при 60°C в течение 6 ч, выливали в смесь 100 г льда с 50 мл воды. После самопроизвольного нагревания раствора до 20°C выпавший осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой (5 × 20 мл) и сушили при пониженном давлении.

1-Гексадецил-5-метилизатин (2). Красный порошок, выход 89%, т. пл. 63–64°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d^6$, δ м.д., J Гц): 0.83 т (3H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 7.0, CH_3), 1.20–1.28 м (26H, 13CH_2), 1.58–1.61 м (2H, CH_2), 2.18 с (3H, CH_3), 3.61 т (2H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 7.2, NCH_2), 6.96 д (1H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 8.6), 7.07 д (1H, $^4J_{\text{HCCN}}$ 2.6), 7.16 д. д (1H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 8.6, $^4J_{\text{HCCN}}$ 2.6). Масс-спектр, m/z : 386 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: С, 77.69; Н, 10.00; N, 3.55. $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С, 77.87; Н, 10.19; N, 3.63.

1-Гексадецил-5-бромизатин (3). Оранжевый порошок, выход 95%, т. пл. 123–125°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J Гц): 0.87 т (3H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 7.0, CH_3), 1.24–1.33 м (26H, 13CH_2), 1.63–1.71 м (2H, CH_2), 3.69 т (2H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 7.4, NCH_2), 6.80 д (1H, $^3J_{\text{HCCN}}$ 9.0),

7.67–7.69 м (2H). Масс-спектр, m/z : 450 $[M + H]^+$. Найдено, %: С, 63.85; Н, 7.90; Вг, 17.67; N, 3.01. $C_{24}H_{36}BrNO_2$. Вычислено, %: С, 63.99; Н, 8.06; Вг, 17.74; N, 3.11.

1-Гексадецил-5-хлоризатин (4). Оранжевый порошок, выход 92%, т. пл. 115–116°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2962, 2927, 1733, 1696, 1608, 1507, 1460, 1332, 1275, 1164, 1095, 1022. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3/DMCO-d^6$, δ м.д., J Гц): 0.79 т (3H, $^3J_{H_{CCN}}$ 7.0, CH_3), 1.17–1.26 м (26H, $13CH_2$), 1.56–1.63 м (2H, CH_2), 3.62 т (2H, $^3J_{H_{CCN}}$ 7.2, NCH_2), 6.91 д (1H, $^3J_{H_{CCN}}$ 8.4), 7.44 д (1H, $^4J_{H_{CCN}}$ 2.0), 7.51 д. д (1H, $^3J_{H_{CCN}}$ 8.4, $^4J_{H_{CCN}}$ 2.0). Масс-спектр, m/z : 406 $[M + H]^+$. Найдено, %: С, 70.87; Н, 8.80; Cl, 8.60; N, 3.29. $C_{24}H_{36}ClNO_2$. Вычислено, %: С, 71.00; Н, 8.94; Cl, 8.73; N, 3.45.

Описание цикловольтамперометрического эксперимента

Потенциалы окисления измеряли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке в среде аргона. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($d = 2$ мм), в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. В качестве электрода сравнения использовали электрод $Ag/AgCl/KCl$ (нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала составляла 0.1 В s^{-1} . В качестве фонового электролита использовали 0.1 М Bu_4NClO_4 . Концентрация изатиннов составляла 2 ммоль l^{-1} для соединений **1** и **2**, и 1 ммоль l^{-1} для соединений **3** и **4**.

Кинетика фотовосстановления

Кинетику фотореакций 1-гексадецильных производных изатина в бензоле исследовали

спектрофотометрически по убыли полосы поглощения ($\lambda = 438$ нм) в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера. Бензольные растворы изатинов с концентрацией 1.1 ммоль/л в присутствии 50-кратного избытка аминов дегазировали вакуумированием, насыщали аргоном, затем помещали в атмосфере аргона в спектрофотометрическую кювету $l = 1.0$ см и экспонировали на расстоянии 12 см от фокусирующего устройства. В качестве источника излучения использовали проектор BenQ MP622c. Эффективную константу скорости фотореакций изатинов (k_H) определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\ln([D_0]/[D_t]) - \tau$, где τ – время облучения раствора.

Кинетика фотополимеризации

Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением изатина (концентрация 2.2 ммоль/л) и амина в ОКМ-2. Кинетику фотополимеризации ОКМ-2 исследовали методом RT-FTIR-спектроскопии [20]. Регистрировали изменение интенсивности полосы двойной связи $C=C$ метакрилата в ближней инфракрасной области в интервале от 1630 до 1640 cm^{-1} . В качестве источника излучения использовался белый LED (Cree Xlamp XP-E2, диапазон излучения $400-740$ нм, $\lambda_{max} = 445, 540$ нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производные изатина были получены в два этапа: на первом этапе по реакции Зандмайера [21] из соответствующих анилинов были получены 5-замещенные изатины (хлор-, бром-, метил-), которые на втором были введены в реакцию алкилирования с 1-бромгексадеканом (схема 2).

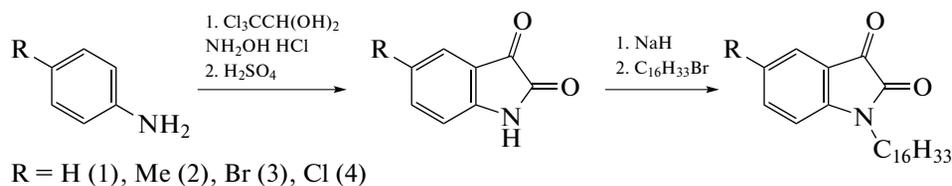


Схема 2. Синтез 1-гексадецильных производных изатина, содержащих в положении 5 заместители различной природы.

В электронных спектрах поглощения бензольных растворов полученных изатинов длинноволновая полоса поглощения наблюдается в области $350-550$ нм. Положение максимумов поглощения полосы для различных изатинов приведены в табл. 1. Облучение видимым светом бензольных

растворов 1-гексадецильных производных изатина в присутствии третичных аминов приводит к обесцвечиванию растворов. В качестве типичного примера на рис. 1 приведены изменения спектральных характеристик бензольного раствора **3** в присутствии триэтиламина при облучении рас-

Таблица 1. Электрохимические характеристики реагентов и величины констант скорости фотовосстановления изатинов в присутствии третичных аминов (k_H)

Изатин (R)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , л моль ⁻¹ см ⁻¹)	$E_{1/2}(A^-/A)$, В	$k_H \times 10^{-3}$, с ⁻¹ (ТЭА)	$k_H \times 10^{-3}$, с ⁻¹ (ДМПТ)
1 (H)	430 (721)	-0.96	0.74	0.8
2 (Me)	438 (625)	-0.96	0.24	0.3
3 (Br)	438 (834)	-0.78	3	3.2
4 (Cl)	439 (712)	-0.76	1.4	1.3

творя в течение одинаковых промежутков времени (15 с).

Определение величины эффективной константы фотовосстановления проводили по изменению интенсивности полосы поглощения изатинов при $\lambda = 438$ нм. Полученные значения приведены в табл. 1. Видно, что и для пар “изатин-триэтиламин”, и для пар “изатин-ДМПТ” наблюдается тенденция к росту константы скорости фотовосстановления изатина (k_H) с увеличением электроноакцепторности изатина. Наибольшая величина k_H наблюдается для пар ТЭА и ДМПТ с изатином 3.

Облучение растворов изатина и *N*-метилизатина в присутствии различных доноров водорода, в том числе аминов, приводит к образованию продуктов восстановления изатинов—изатидов [15]. Исследование методом флеш-фотолиза ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм) [16] показало, что процесс протекает через образование триплетного возбужденного состояния изатинов, энергия которого для незамещенного изатина находится в интервале от 49.3 до 54.3 ккал/моль, а для *N*-метилизатина не превышает 49.3 ккал/моль. Наличие в молекуле изатина тяжелого атома должно приводить к увеличению вероятности перехода из возбужденного синглетного в триплетное состояние. Последнее

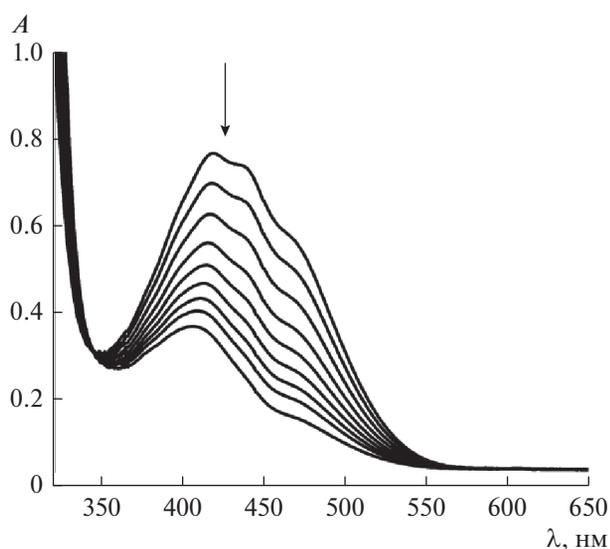


Рис. 1. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении бензольного раствора 3 в присутствии триэтиламина (концентрация изатина 1.1 ммоль, молярное соотношение 1/50, вакуум, общее время облучения 150 с, интервал между спектрами 15 с).

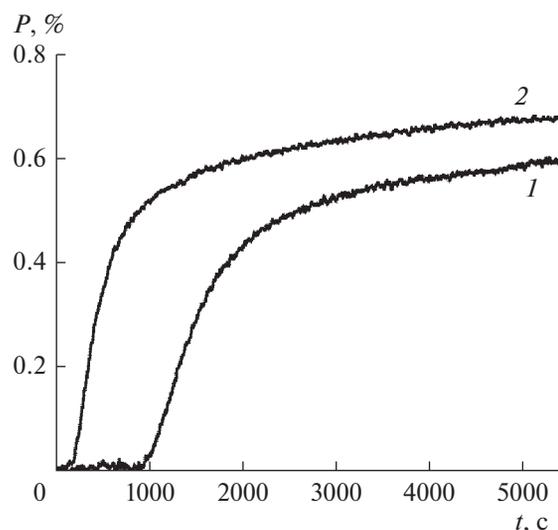


Рис. 2. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии иницирующих систем: изатин 2 – ТЭА (кривая 1) и изатин 3 – ТЭА (кривая 2). [изатин] = 1.1 ммоль/л; [ТЭА] = 55 ммоль/л. Источник света белый LED (Cree Xlamp XP-E2, диапазон излучения 400–740 нм, $\lambda_{\text{макс}} = 445, 540$ нм).

является активным в реакции отрыва атома водорода от молекулы амина и восстановлении изатина. Можно полагать, что значительное увеличение k_H при переходе от изатинов **1** и **2** к хлор- и особенно бромсодержащему изатинам **4** и **3**, соответственно, связано не только с усилением электроноакцепторности изатинов, но и с “эффektenом тяжелого атома”.

Фотовзаимодействие изатина с донором водорода (ДН) приводит к образованию радикальных продуктов (схема 3). При использовании в качестве донора водорода аминов образующийся аминильный радикал способен инициировать полимеризацию мономеров (мет)акрилового ряда.

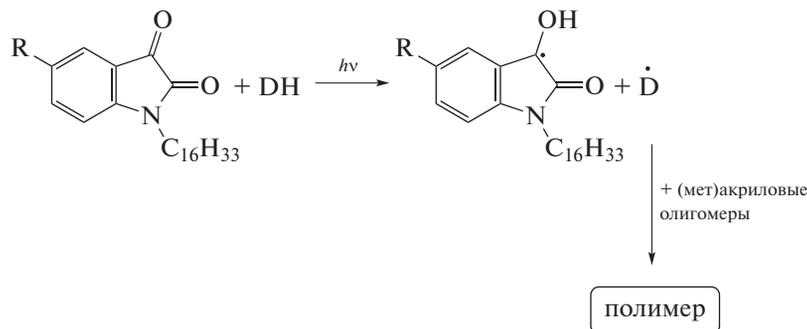


Схема 3. Фотоиницирование радикальной полимеризации системой “изатин–амин”.

На рис. 2 приведены кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии инициирующих систем из комбинаций изатинов **2** и **3** с ТЭА. Видно, что в условиях эксперимента эффективность фотоинициирующей системы на основе изатина **3** существенно выше, чем на основе изатина **2**: период индукции – 170 против 900 с; максимальная скорость полимеризации – 2 против 1 ммоль л⁻¹ с⁻¹, конверсия мономера через 1 ч экспонирования – 65 против 54%. Полученные различия в фотоинициирующей способности изатинов **2** и **3** коррелируют с различием реакционной способности данных изатинов в реакции фотовосстановления (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые 1-гексадецильные производные изатина, содержащие в положении 5 заместители различной природы. Все синтезированные изатины способны к фотовосстановлению в присутствии третичных аминов при облучении видимым светом, при этом наличие атомов хлора и брома в 5 положении увеличивает скорость реакции. Показано, что система “изатин–амин” способна инициировать фотополимеризацию ОКМ-2 под действием видимого излучения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00283). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспече-

ние развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garra P., Fuassier J.P., Lakhdar S., Yagci Y., Lalevée J. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 107. P. 101277.
2. Pigot C., Noirbent G., Brunel D., Dumur F. // Eur. Polym. J. 2020. V. 133. P. 109797.
3. Леньшина Н.А., Шурьгина М.П., Чесноков С.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2021. Т. 63. № 6. С. 383.
4. Чесноков С.А., Шурьгина М.П., Абакумов Г.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 319.
5. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A., Kolytugin D.A., Pisarenko A.V., Burkatovsky D.S., Baranov E.V., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Matital R.P., Aleynik D.Ya., Chesnokov S.A. // European Polymer Journal. 2022. V. 162. P. 110917.
6. Жиганшина Э.Р., Лысенков В.С., Лопатина Т.И., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 1.
7. Pandeya S.N., Smitha S., Jyoti M., Sridhar S.K. // Acta Pharm. 2005 V. 55. № 1. P. 27.
8. Pakravan P., Kashanian S., Khodaei M.M., Harding F.J. // Pharmacological Reports. 2013. V. 65. № 2. P. 313.
9. Kakkar R. // MedChemComm. 2019. V. 10. № 3. P. 351.
10. Nath R., Pathania S., Grover G., Akhtar M.J. // Journal of Molecular Structure. 2020. V. 1222. P. 128900.
11. Yang W., Sun M., Wang Y., Yan H., Zhang G., Zhang Q. // Polymer Chemistry. 2021. V. 12. № 15. P. 2317.
12. Kasi B., Kaliaperumal N., Murugesan V. // Journal of Molecular Structure. 2021. V. 1242. P. 130714.
13. Zhang S., Zhu X., Jin C. // Journal of Materials Chemistry A. 2019. V. 7. № 12. P. 6883.

14. *Som P.K., Banerjee A.N.* // European polymer journal. 1993. V. 29. № 6. P. 889.
15. *Haucke G., Seidel B., Graness A.* // Journal of photochemistry. 1987. V. 37. № 1. P. 139.
16. *Silva M.T., Netto-Ferreira J.C.* // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. V. 162. № 2–3. P. 225.
17. *Bogdanov A.V., Pashirova T.N., Musin L.I., Krivolapov D.B., Zakharova L.Y., Mironov V.F., Kononov A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 594. P. 69.
18. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
19. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
20. *Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P., Breedveld V., Henderson C.L., Grover M.A.* // Polymer. 2011. V. 52. № 3. P. 866.
21. *Sandmeyer T.* // Helv. Chim. Acta. 1919. V. 2. P. 234.

УДК 541.13.661.669

ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЙ ЦЕПНОЙ ПРОЦЕСС В ВОЗДУХЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЭКСИПЛЕКСОВ АЗОТА И КИСЛОРОДА

© 2022 г. В. Г. Федотов^а, *, Н. Г. Федотов^а, Е. Я. Федотова^а^аФедеральный центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: vgfedotov47@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

Впервые обнаружен факт возбуждения в воздухе стимулированного излучения синего, зеленого и красного цветов при облучении воздушной смеси при атмосферном давлении светом видимого диапазона длин волн. Данное явление наблюдается только при достаточно интенсивном облучении внутри реактора со светоотражающими стенками и предположительно объясняется образованием эксиплексов $O(^1S)-N_2$, $O_2(A^3\Sigma)-N_2$, $O_2(^1\Delta)-O_2(^1\Delta)$ и их стимулированным излучением. В описанных условиях в воздухе наблюдали лазерную генерацию синего, зеленого и красного цветов. Предложен механизм цепной фотохимической реакции, объясняющий наблюдаемые явления.

Ключевые слова: фотоиницирование, атмосферный воздух, стимулированное излучение, лазерная генерация, цепная реакция, эксиплексы, димольные комплексы, синглетный кислород

DOI: 10.31857/S0023119322050035

ВВЕДЕНИЕ

Немного к истории вопроса: работа [1] посвящена описанию нового явления: импульсный электрический разряд в атмосферном воздухе при напряжении в 40 раз меньше пробойного вызывает свечение воздуха с лавинообразным нарастанием интенсивности, что можно объяснить только протеканием в воздушной смеси цепной химической реакции, приводящей к люминесценции. В дальнейшем мы показали [2], что подобный результат может быть получен при импульсном фотоиницировании, если использовать реактор со светоотражающими стенками для уменьшения гибели фотонов внутри реактора. В таком случае очевидно, что оптические фотоны выступают в роли активных центров, ведущих цепную реакцию; эта ситуация отмечена впервые в истории изучения цепных реакций и описана нами в [3]. Непрерывную хемилюминесценцию в воздухе при атмосферном давлении наблюдали при непрерывном УФ-облучении воздушной смеси [4].

В настоящей работе показано, что облучение воздуха непрерывным светом видимого диапазона длин волн внутри реактора со светоотражающими стенками порождает стимулированное излучение зеленого, синего и красного цветов; на этой же смеси, применяя оптический резонатор, получили лазерную генерацию в указанных выше диапазонах длин волн. Такая многоцветная лазерная генерация наблюдалась нами и ранее —

при инициировании импульсным электрическим разрядом [5] и непрерывным УФ-облучением [4].

Как отмечено выше, наблюдаемые явления можно связать только с протеканием цепной фотохимической реакции в облучаемой воздушной смеси. Однако образование устойчивых продуктов в ходе химической реакции в воздухе, которая приводит к хемилюминесценции, должно обязательно сопровождаться расходом кислорода и, как следствие, затуханием фотопротекса. В нашем случае, вопреки ожиданиям, интенсивность наблюдаемой хемилюминесценции никак не зависела от времени, пока продолжалось фотоиницирование [4]. Также не обнаружено было признаков появления окислов азота в реакционной смеси. Единственным объяснением подобной ситуации могло бы послужить предположение об образовании неустойчивых продуктов реакции, не сопровождаемое расходом реагентов. В частности, таким процессом может быть образование эксиплексов, которые распадаются на исходные молекулы сразу после акта излучения.

Судя по спектрам наблюдаемой нами хемилюминесценции, в реакционной смеси действительно образуются эксиплексы: квазиконтинуум в зеленой области принадлежит эксиплексу $N_2-O(^1S)$, известному из литературных данных [6, 7]. Синий квазиконтинуум, также обнаруженный в [4], можно предположительно отнести к эксиплексу $N_2-O_2(A^3\Sigma)$. Такой продукт вполне возможен,

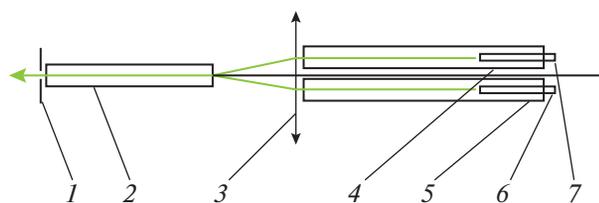


Рис. 1. Эскиз экспериментальной установки для съемки спектра фотоинициированной люминесценции воздуха. Обозначения: 1 – щель спектрального прибора; 2, 4, 5 – труба из хромированной стали диаметром 25 мм, длиной 800 мм (трубы 4 и 5) и 450 мм (труба 2); 3 – линза диаметром 75 мм, фокусное расстояние 120 мм; 6, 7 – автомобильные ксеноновые лампы. Зеленым цветом показан ход лучей исследуемого излучения.

поскольку УФ-излучение, применявшееся для инициирования в этой работе, приводит к образованию молекул $O_2(A^3\Sigma)$ с энергией 4.3 эВ; столкновения в воздухе столь энергичных молекул с молекулами азота способны привести к образованию эксиплексов. Вместе с тем, то же самое состояние $O_2(A^3\Sigma)$ можно получить с помощью двухфотонного поглощения видимого излучения столкновительными димольными комплексами синглетного кислорода [8–10].

В работах [9, 10] высокая концентрация димольных комплексов кислорода достигалась за счет повышенного давления газовой смеси; однако разумно ожидать, что рост концентрации возбужденных димольных комплексов, например, $O_2(^1\Delta)-O_2(^1\Delta)$, возможен и при атмосферном давлении – за счет фотохимического процесса, включающего образование, излучение и распад эксиплексов $O(^1S)-N_2$ [11], на присутствие которых в облучаемом атмосферном воздухе указывает полученный нами спектр. Концентрация возбужденных димольных комплексов кислорода прямо зависит от их времени жизни; в реакторе с отражающими стенками процесс излучения этих комплексов перестает быть процессом их гибели, поскольку испущенные фотоны возвращаются в систему и перепоглощаются. Описанная ситуация должна приводить к росту концентрации возбужденных димольных комплексов кислорода в реакторе.

Согласно [8], двухфотонное поглощение столкновительными димольными комплексами кислорода происходит на длинах волн 476, 575, 630 нм. Первые два пика совпадают с теми, что получены нами [4] для фотоинициируемой хемилюминесценции воздуха, поэтому можно ожидать, что эта хемилюминесценция поглощается димольными комплексами кислорода, приводя к появлению молекул $O_2(A^3\Sigma)$, в свою очередь, ответственных за возникновение синей, зеленой и красной хемилюминесценции. Такая положительная обрат-

ная связь могла бы обеспечить цепной механизм процесса, приводящего к излучению. Однако в литературе нет данных о цепных химических реакциях, не сопровождающихся образованием устойчивых продуктов. В связи с этим, в данной работе мы поставили себе целью исследовать свойства люминесценции, возбуждаемой в воздухе видимым излучением в непрерывном режиме. Кроме того, распад эксиплексов в результате излучения способствует инверсии населенностей на оптических переходах указанных возбужденных комплексов, и это представляет практический интерес для получения лазерной генерации.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для фотовозбуждения воздуха применяли автомобильные ксеноновые лампы непрерывного действия H1(5000K) (параметры лампы и ее спектр можно найти в интернете [12]). Две трубы из хромированной стали диаметром 25 мм и длиной 800 мм располагали рядом (трубы 4 и 5 на рис. 1). Хромированная сталь в качестве материала для реактора была выбрана из-за ее высокой отражающей способности. Нужно отметить, что использование реакторов из пластмассовых труб, оклеенных изнутри фольгой, приводило к тем же результатам.

Свет ксеноновой лампы вызывает свечение воздуха вблизи лампы. Это свечение имеет свойство распространяться в пространстве при определенных условиях, одним из которых выступает присутствие отражающих стенок реактора [3]. В результате на выходе из другого конца трубы мы имеем свечение воздуха с примесью света возбуждающей лампы. Чтобы избавиться от этой примеси, оказалось достаточно поставить линзу для фокусировки пучков света: свет лампы рассеянный, он не фокусируется в зоне наблюдения (вблизи фокальной плоскости линзы). При этом, если свечение воздуха создает параллельные лучи (то есть, демонстрирует свойства стимулированного излучения), они должны фокусироваться линзой в ее фокальной плоскости; сам факт фокусировки доказывает параллельность лучей. Еще одним доказательством того, что выходящий из труб свет не связан со свечением ламп, было бы исследование спектра данного света и сравнение его со спектром ксеноновой лампы. Это было сделано (см. ниже). Итак, дальние от ламп торцы труб располагали вплотную к поверхности стеклянной собирающей линзы диаметром 75 мм с фокусным расстоянием 120 мм (см. рис. 1). Как и ожидалось, излучение воздуха из труб представляло собой параллельные световые пучки, поэтому они сливались в одно круглое световое пятно на экране вблизи фокальной плоскости линзы (рис. 2). Здесь устанавливали еще одну трубу (труба 2 на рис. 1) из хромированной стали того же диаметра

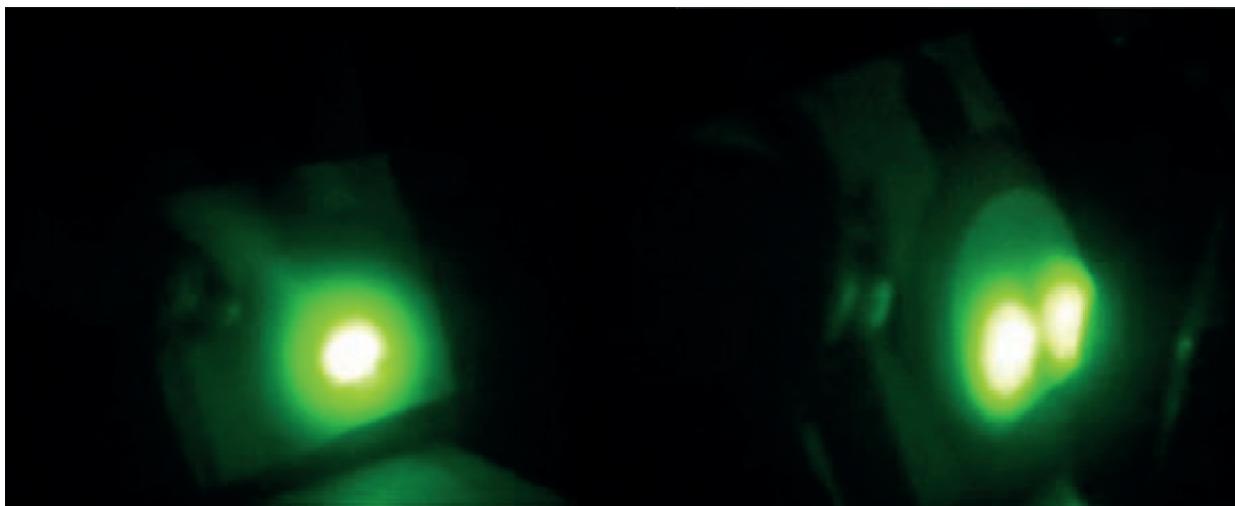


Рис. 2. Фото световых пятен, создаваемых исследуемым излучением вблизи фокальной плоскости линзы (в левой части рисунка) и в нескольких сантиметрах от фокальной плоскости (в правой части рисунка).

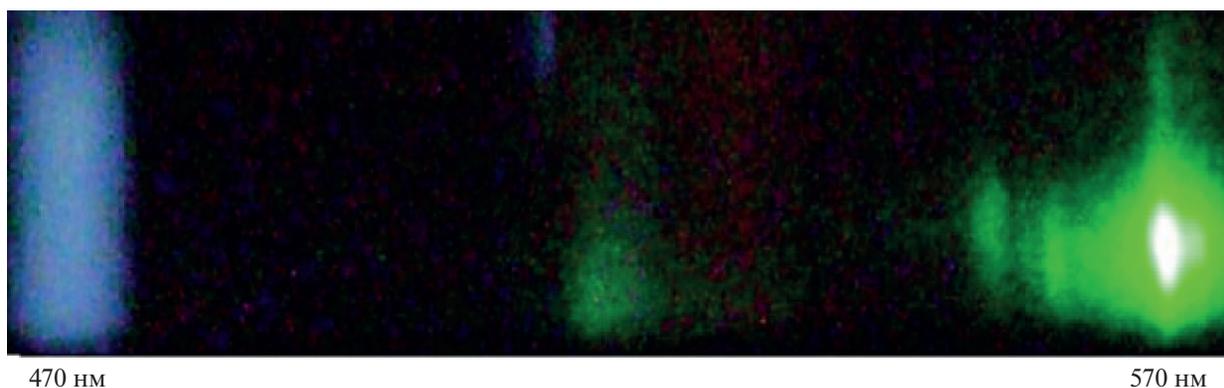


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции воздуха в сине-зеленой области внутри труб со светоотражающими стенками.

и длиной 450 мм. Таким образом, излучение воздуха из обеих труб попадало в третью трубу, а из нее – на щель спектрографа. Излучение ламп, не поглощенное воздухом внутри труб 4 и 5, рассеивалось в пространстве левее линзы, не попадая внутрь трубы 2 (рис. 1). Такая ситуация позволила получить спектр излучения воздуха внутри труб 4 и 5 (рис. 3), не осложненный излучением самих ламп.

В качестве спектрографа был взят прибор ИСП-51 с репликой дифракционной решетки 600 штрихов/мм вместо призмы. Для регистрации спектров использовали цифровую фотокамеру Sony DSC-650. Этой же фотокамерой фотографировали световые пятна на белом экране, который можно было устанавливать на разных расстояниях от линзы (рис. 2).

Для наблюдения лазерной генерации в исследуемой воздушной смеси на выходной конец от-

дельной трубы-реактора длиной 2 м ставили различного рода зеркала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр и природа излучения воздуха из реактора

Еще раз отметим, что излучение воздуха из труб 4 и 5 состоит из параллельных лучей, которые собираются в световые пятна диаметром 1–3 мм в фокальной плоскости линзы. При этом световые пучки из двух труб формируют одно круглое пятно (рис. 2), и это само по себе указывает на стимулированное излучение, когда все испущенные фотоны имеют одно общее направление.

Как и в условиях работы [4], не обнаружено признаков химической деградации смеси: ни интенсивность люминесценции, ни ее спектр не изменялись со временем в ходе фотоиницирова-

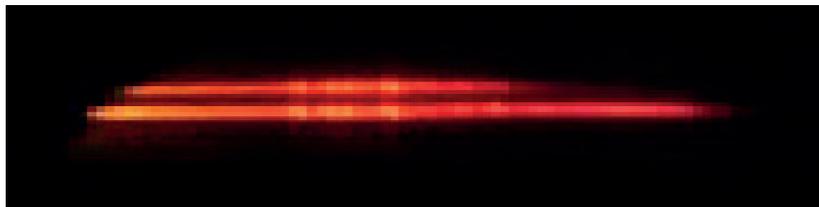


Рис. 4. Спектр фотолуминесценции воздуха в области 630 нм внутри труб со светоотражающими стенками.



Рис. 5. Кадр видеозаписи излучения из продольной прорези в трубе, заполненной излучением воздуха. Источник света (упомянутая выше ксеноновая лампа) расположен справа от прорези, помещенной на фото. Видно, что интенсивность излучения падает вдвое на длине порядка 10 см. Отсюда следует, что на длине трубы 80 см из спектра излучения ксеноновой лампы исчезает весь свет, попадающий в полосы поглощения димольных комплексов кислорода. Интенсивность света с указанными свойствами можно оценить величиной 0.025 от мощности лампы, что в случае применения лампы мощностью 35 Вт составляет примерно 1 Вт.

ния; также не выявлено признаков образования оксидов азота.

Возбуждаемый ксеноновыми лампами спектр излучения воздуха содержит три квазиконтинуума в синей, зеленой и красной частях видимого диапазона длин волн (рис. 3, 4). Два из этих квазиконтинуумов (в синей и зеленой областях спектра) уже были обнаружены ранее при облучении воздуха УФ-излучением [4].

О поглощении излучения внутри трубы

Для визуальной оценки происходящего в реакторе брали отдельную трубу из хромированной стали диаметром 25 мм, длиной 3 м, и в ней на расстоянии 2 м от того торца трубы, где была установлена ксеноновая лампа, прорезали щель шириной 4 мм и длиной 180 мм. Воздух в трубе инициировали ксеноновой лампой; регистрация излучения из щели велась при помощи видеозаписи, при этом оптическую ось объектива фотокамеры располагали перпендикулярно к оси трубы.

Заметим, что, прорезав щель в реакторе, мы тем самым позволили фотонам частично покидать реактор, и это существенно изменило ситуа-

цию в реакционной смеси. Если без щели интенсивность излучения из открытого конца трубы не зависела от длины трубы в диапазоне 0.3–5 м, судя по яркости светового пятна на выходе трубы, то с щелью отчетливо видно затухание излучения по мере удаления от источника света (рис. 5); яркость светового пятна на выходе из трубы также уменьшилась приблизительно в 2 раза. Когда щель закрывали фольгой, яркость пятна восстанавливалась.

Приведенные результаты еще раз подтверждают роль светоотражающих стенок реактора в развитии процесса стимулированного излучения и показывают наличие поглощения видимого света активированной воздушной смесью. Свет, наблюдаемый на выходе из трубы, очевидно, представляет собой продукт нескольких процессов, включающих первичное поглощение света лампы, возбуждение цепной реакции в воздухе, излучение возбужденных молекул, поглощение излученного света и повторное (многократно повторяющееся) возбуждение люминесценции.

Из рис. 5 можно видеть, что интенсивность излучения внутри трубы падает вдвое на длине по-

рядка 10 см. Поскольку фотокамера была расположена перпендикулярно оси трубы, то регистрировалось только такое излучение, которое также выходило из щели в перпендикулярном направлении. В отсутствие щели эти фотоны возвращались бы в систему и участвовали в повторяющихся процессах поглощения и образования излучающих эксиплексов — до тех пор, пока не произойдет акт стимулированного излучения вдоль оси трубы; в результате этого акта фотон вылетает из торца трубы. Сам факт выхода фотона из щели в перпендикулярном направлении очевидным образом связан с преществующим поглощением воздушной смесью излучения, распространяющегося вдоль трубы. Таким способом, при помощи щели, мы фактически визуализировали процесс поглощения излучения активированной воздушной смесью. В работающее здесь излучение попадает как свет ксеноновой лампы в определенном участке спектра (то есть, пик вблизи 578 нм, поглощаемый димольными комплексами кислорода), так и собственное излучение эксиплексов.

Даже если не учитывать, что фактическое поглощение больше, чем наблюдаемое с помощью узкой щели, по данным рис. 5 можно заключить, что на длине трубы 80 см из спектра излучения ксеноновой лампы исчезает весь свет, попадающий в полосы поглощения димольных комплексов кислорода. В принципе, из этих данных можно оценить ту часть мощности лампы, которая поглощается димольными комплексами внутри трубы. Учтем, что световой к.п.д. газоразрядных ламп обычно находится на уровне 20–25% от их электрической мощности; перекрытие спектра излучения лампы и спектра поглощения димольных комплексов кислорода составляет не более 10% [8, 13]. Отсюда следует, что внутри трубы длиной 80 см активированным воздухом поглощается около 2% энергии, потребляемой лампой, что составляет 0.7 Вт при электрической мощности лампы 35 Вт. Для сравнения заметим, что мощность полученной нами лазерной генерации (смотри ниже) составляла величину порядка 1 мВт.

Здесь уместно сделать некоторые замечания. Исходя из того, что поглощение в воздухе зависит от концентрации димольных комплексов синглетного кислорода [8], мы должны заключить, что в результате освещения воздуха ксеноновой лампой внутри хромированной трубы возникает высокая концентрация синглетного кислорода. Кроме того, в таких условиях для объяснения наблюдаемой независимости интенсивности излучения из трубы от длины трубы необходимо предположить, что поглощение фотонов внутри трубы полностью компенсируется их стимулированным испусканием вдоль трубы.

Наблюдение лазерной генерации из реакторов с отражающими стенками

Одной из целей настоящей работы было исследование возможности получения фотохимически инициируемой непрерывной лазерной генерации на атмосферном воздухе и поиск оптимальных условий для ее наблюдения. Предпосылкой этих поисков выступили свидетельства о наличии стимулированного излучения из реактора с воздушной смесью при непрерывном облучении видимым светом, наблюдаемые в настоящей работе. Сам факт наблюдения лазерной генерации в этих условиях послужил бы дополнительным доказательством того, что излучение, исходящее из реактора в наших условиях, является именно стимулированным, что в свою очередь, с необходимостью ведет к сделанным ниже выводам о механизме фотопроцессов в исследуемой воздушной смеси.

Закрыв “излучающий” торец хромированной трубы куском алюминиевой фольги с проколотым в ней отверстием, мы наблюдали лазерную генерацию из указанного отверстия. О том, что это именно лазерная генерация, свидетельствовала малая расходимость светового луча: размер и форма светового пятна на белом экране, удаленном от отверстия на 15 см, повторяли размер и форму самого этого отверстия.

Удалось наблюдать лазерную генерацию также из реактора диаметром 100 мм, изготовленного из пластмассовой трубы, оклеенной изнутри алюминиевой фольгой. Для возбуждения лазерной генерации использовали такую же ксеноновую лампу, что и в описанных выше опытах. Отметим, что применение иных источников видимого света (бездрессельные ртутные лампы ДРВ 160, синие и белые светодиоды) в тех же реакторах не приводило к лазерной генерации. Ранее в работе [5] мы сообщали о наблюдении лазерной генерации синего, зеленого и красного цветов, инициированной в воздухе импульсным электрическим разрядом вблизи ферритовой поверхности. В работе [4] также наблюдали лазерную генерацию бело-голубого света, но при непрерывном инициировании воздуха УФ-излучением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

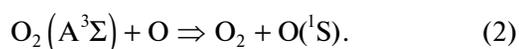
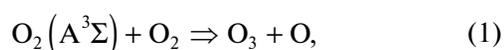
Зеленый квазиконтинуум в спектре на рис. 3 принадлежит эксиплексу $N_2-O(^1S)$ [6, 7]. Синий квазиконтинуум предположительно можно отнести к эксиплексу $N_2-O_2(A^3\Sigma_u^+)$. Оба указанных выше эксиплекса после излучения распадаются. В результате излучения и распада $N_2-O(^1S)$ появляется метастабильный атом $O(^1D)$, излучающий на длине волны 630 нм [6]. Однако судьба этих атомов определяется столкновениями с молеку-

лами кислорода, в результате которых образуется чаще всего молекулярный синглетный кислород $O_2(^1\Sigma)$ [7]. Красный квазиконтинуум на рис. 4 можно предположительно связать с излучением димольных комплексов $O_2(^1\Delta)-O_2(^1\Delta)$. Рекомбинация $O + NO + M \Rightarrow NO_2 + M$ также приводит к излучению в красной области спектра [11], однако такую возможность следует отвергнуть на основании различий между спектром на рис. 4 и спектром излучения двуокиси азота, описанном в [11]: согласно этим данным этот спектр представляет собой континуум с максимумом при 600 нм. В отличие от этого в спектре на рис. 4 на длине волны 600 нм обнаруживается не максимум, но коротковолновая граница континуума.

В опубликованной работе [1] сообщали о наблюдении иного спектра излучения воздуха при воздействии на него импульсом электрического разряда вблизи ферритовой поверхности: тогда были обнаружены полосы молекул $NO(B^2\Pi)$. Различие в спектрах излучения связано с применением светоотражающих стенок реактора. В условиях работы [4] и в данном исследовании доминирующим процессом для всех эксиплексов было стимулированное излучение, а в условиях работы [1] преобладал распад эксиплексов, приводящий к $NO(B^2\Pi)$.

Таким образом, в условиях данной работы подтверждено фотохимическое возбуждение излучения из воздушной среды при атмосферном давлении во всех областях спектра, существенных для возбуждения молекул $O_2(A^3\Sigma)$, в соответствии с данными [8]. При этом обнаружено, что внутри реактора с отражающими стенками (алюминиевая фольга, хромированная сталь) коэффициент поглощения на порядки больше, чем на открытом воздухе вследствие накопления в ходе облучения значительных концентраций димольных комплексов синглетного кислорода. Такой вывод согласуется с полученным спектром (рис. 3). Действительно, эксиплекс $N_2-O_2(A^3\Sigma_u^+)$ несет на себе энергию, превышающую 4.3 эВ. После испускания синего фотона, энергия которого составляет 2.63 эВ, на комплексе остается еще 1.67 эВ. Этой энергии достаточно для того, чтобы в результате распада этого комплекса получился синглетный кислород. Время жизни молекул синглетного кислорода внутри реактора с отражающими стенками не менее 7 с [13], что позволяет накопить заметные его концентрации.

Для объяснения появления атомов $O(^1S)$ можно предложить следующие реакции:



Появление озона вызывает интенсивное поглощение в полосе Чаппуса в области 440–850 нм [6], в которую попадает все обнаруженное в данной работе излучение, это должно увеличить выход атомов O и скорость реакции (2). Именно с этим можно связать преобладание зеленого излучения комплексов $N_2-O(^1S)$ над излучением других излучателей, обнаруженных в спектрах (рис. 3, 4). Фотолиз озона с выходом, близким к 1, приводит к образованию синглетного кислорода (и димольных комплексов синглетного кислорода), что, в свою очередь, усиливает поглощение излучения и скорость цепной фотохимической реакции.

Применение реактора из хромированной стали заставляет вспомнить об образовании излучающих комплексов кислорода с металлами на стенке реактора [14], однако в обсуждаемых опытах не обнаружен вклад указанного процесса в наблюдаемое стимулированное излучение: в противном случае на экране (рис. 2) должны были бы появиться световые пятна в виде колец. Если же адсорбированные комплексы излучают спонтанно, то это излучение, так же как излучение ксеноновой лампы, не внесло бы вклада ни в полученные спектры (рис. 3, 4), ни в картину световых пятен на экране (рис. 2), ни в лазерную генерацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1) В согласии с результатами диссертации И.В. Багрова [8] освещение воздуха излучением видимого диапазона приводит к фотохимическим последствиям в виде образования атомов кислорода $O(^1S)$ и молекул $O_2(A^3\Sigma_u^+)$.

2) За этим следует образование эксиплексов, излучающих в тех областях длин волн, в которых поглощают димольные комплексы кислорода и озон.

3) Развивается цепная реакция.

4) В результате положительной обратной связи излучение эксиплексов усиливается, особенно в условиях реактора со светоотражающими стенками. Распад эксиплексов приводит к накоплению синглетного кислорода. Это способствует росту поглощения излучения димольными комплексами синглетного кислорода и дальнейшему росту скорости цепной реакции.

5) Формирование инверсии населенностей на оптических переходах эксиплексов приводит к появлению стимулированного излучения и лазерной генерации, что представляет практический интерес для создания эффективных фотохимических лазеров на воздушной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов В.Г., Федотова Е.Я. // Химическая Физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 44. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030048>
2. Fedotov V.G., Fedotova E.Y. // Biomed. J. For Scient. & Techn. Res. 2019. V. 19. № 4. P. 14445. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2019.19.003328>
3. Fedotov V.G. // Biomed. J. for Scient. & Techn. Res. 2019. V. 16. № 3. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2019.16.002861>
4. Федотов В.Г., Федотова Е.Я. Сборник трудов XXVI ежегодной конференции ФИЦ ХФ РАН. Секция “Динамика химических и биологических процессов”. Москва, 2021. С. 138–141.
5. Fedotov V.G., Fedotova E.Y. // researchgate.net/publication/323421915_Multicolor_Laser_Generation_Resulting_from_a_Chain_Reaction_of_Atmospheric_Nitrogen_Oxidation_initiated_by_an_Electric_Discharge
6. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Перевод с англ. М.: “Мир”, 1981. С. 189.
7. Black G., Sharpless R.L., Slanger T.G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4546.
8. Багров И.В. Дисс. на соискание ученой степени к.ф.-м.н. ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 2016.
9. Cooper P.D., Johnson R., Quickenden T.I. // Planetary and Space Science. 2003. V. 51. P. 183.
10. Гуринович Г.П. // Журн. Прикл. Спектроскопии. 1991. Т. 54. № 3. С. 403.
11. Fateev A.A., Fink E.H., Pravilov A.M. // Meas. Sci. Technol. 1999. V. 10. P. 182.
12. <https://www.drive2.ru/b/4062246863888413809/>
13. Hasegawa K., Yamada K., Sasase R., Miyazaki R. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457(4). P. 312. <https://doi.org/10.1016/cplett.2008.04.031>
14. Kimura J. Conference: Bioluminescence and Chemiluminescence – Progress and Perspectives. 13-th International Symposium 2004, Pacifico Yokohama, Japan. https://doi.org/10.1142/9789812702203_0034

УДК 544.774.4:544.522.122

ЛАЗЕРНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ФОСФИДА ИНДИЯ

© 2022 г. Д. Н. Певцов^{a, b *}, А. В. Айбуш^c, Ф. Е. Гостев^c, И. В. Шелаев^c, А. В. Гадомская^{a, b}, С. А. Товстун^{a, b}, В. А. Надточенко^{c, d}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119991 Россия

^dФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, химический факультет, Ленинские горы, д. 1, строение 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: pevtsov.dn@phystech.edu

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Синтезированы коллоидные квантовые точки фосфида индия и фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка, имеющие максимумы экситонных пиков в спектрах поглощения при 584 нм и 603 нм соответственно. Для этих частиц методом импульсного фотолиза получены кинетики релаксации наведенного поглощения (в диапазоне времен от ~50 фс до 0.5 нс), а также измерены кинетики спада люминесценции после импульсного возбуждения (в диапазоне времен от ~0.1 нс до ~130 нс). Сопоставление этих кинетик в области их перекрытия показало, что наведенное поглощение спадает существенно медленнее люминесценции. В соответствии с имеющимися в литературе представлениями это можно объяснить тем, что возникающая в результате возбуждения дырка захватывается поверхностными ловушками, блокируя тем самым излучательную рекомбинацию, но почти не влияя на наведенное поглощение, которое обусловлено главным образом возникающим при возбуждении электроном. Полученные нами частицы без оболочки, имея меньший квантовый выход флуоресценции, демонстрируют более быстрый захват дырок ловушками.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фосфид индия, накачка—зондирование, время жизни флуоресценции

DOI: 10.31857/S002311932205014X

ВВЕДЕНИЕ

Квантовый выход флуоресценции коллоидных квантовых точек существенно зависит от состояния их поверхности. Особенно ярко это проявляется для наночастиц фосфида индия: без соответствующей обработки он не превышает 1% [1, 2], однако, например, при травлении раствором фтористого водорода в метаноле может быть поднят до 30% [3], наращиванием оболочки из сульфида цинка — до 85% [4], а при использовании нескольких неорганических оболочек — до 94% [5].

Квантовый выход флуоресценции определяется конкуренцией между излучательным и безызлучательными каналами релаксации, которых, в

принципе, существует множество. Так, в коллоидных квантовых точках, как и в обычных органических люминофорах, имеет место безызлучательная релаксация, связанная с конвертацией энергии электронного возбуждения в колебательную энергию [6]. Однако для наночастиц фосфида индия низкие значения квантового выхода флуоресценции обычно связывают с наличием энергетических ловушек для возникающих при возбуждении электрона и дырки [7]: захват какой-либо из этих квазичастиц такими ловушками приводит к резкому падению скорости их излучательной рекомбинации.

Экспериментально это подтверждается методом фемтосекундного импульсного фотолиза в комбинации с использованием акцепторов элект-

тронов [7, 8]. Исследования показали, что в первую наносекунду после возбуждения наночастиц фосфида индия наведенное поглощение после релаксации в низшее возбужденное состояние спадает гораздо медленнее, чем интенсивность люминесценции. Быстрый спад интенсивности люминесценции означает, что дырка и/или электрон быстро захватываются ловушками. С другой стороны, медленный спад наведенного поглощения означает, что дырка и/или электрон не захватываются ловушками быстро. Из этих двух утверждений следует, что ловушками быстро захватывается только одна из квазичастиц: электрон или дырка. Теоретически считается, что поскольку дырка имеет бóльшую эффективную массу, чем электрон, то плотность ее энергетических уровней больше и, следовательно, наличие в наночастице дырки меньше влияет на выцветание экситонного пика в спектре поглощения. Поэтому разумным является предполагать, что наведенное поглощение квантовых точек обусловлено главным образом электроном. Экспериментальным подтверждением этому являются эксперименты по импульсному фотолизу с использованием акцепторов электронов: например, бензохинона [7] или N,N'-диметил-4,4'-бипиридиниум дихлорида [8]. Введение таких акцепторов приводит к ускорению спада величины наведенного поглощения.

Целью данной работы является изучение кинетики релаксации возбужденного состояния коллоидных квантовых точек фосфида индия методом импульсного фотолиза (в интервале времен от ~50 фс до 0.5 нс) и путем регистрации кинетики спада люминесценции после импульсного возбуждения методом счета единичных фотонов (в интервале времен ~0.1 нс до ~130 нс). Сопоставление этих кинетик в области их перекрытия позволяет наблюдать роль дырок в падении квантового выхода флуоресценции. Эти измерения проводятся для коллоидных квантовых точек двух видов: для наночастиц чистого фосфида индия (InP) и для наночастиц фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка (InP/ZnS). Эти два типа наночастиц имеют существенно различные квантовые выходы флуоресценции и, соответственно, должны демонстрировать существенно различную скорость захвата дырок ловушками, что и ожидается увидеть в эксперименте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц

Для синтезов использовались следующие вещества: безводный хлорид индия (III) (99.995%, Acros Organics), безводный хлорид цинка (98%, Sigma–Aldrich), олеиламин (80%–90%, Acros Organics), трис(диметиламино)фосфин (97%, Sigma–Aldrich), 1-додекантиол (98%, Sigma–Aldrich),

n-гексан (99%, Sigma–Aldrich), толуол (99%, Sigma–Aldrich).

Для синтеза наночастиц InP в заполненный аргоном реактор были внесены 0.21 г InCl₃, 4 мл олеиламина и 3 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 210°C и при этой температуре продувалась в токе аргона в течение 1 ч при перемешивании. Далее в реакционную смесь было резко впрыснуто 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 13 мин реакция была остановлена охлаждением на ледяной бане и впрыском 7 мл толуола.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц InP от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого в 1 мл реакционной смеси было добавлено 2 мл метанола и проведено центрифугирование при 3000 об/мин в течение 3 мин. Получившийся надосадочный раствор был слит, а осадок редиспергирован в 2 мл толуола и осажден путем добавления 2 мл метанола. После этого раствор центрифугировался при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор сливался, осадок высушивался в токе аргона и диспергировался в необходимом объеме растворителя.

Для синтеза наночастиц типа ядро/оболочка InP/ZnS в заполненный аргоном реактор были внесены 0.16 г InCl₃, 0.3 г ZnCl₂, 6 мл олеиламина и 4 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 230°C и при этой температуре продувалась аргоном в течение 1.5 ч при перемешивании. Далее в реакционную смесь было введено 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 15 мин в реактор было введено 3 мл додекантиола, что привело к росту оболочки сульфида цинка. Этот процесс проводился в течение 1.5 ч при 210°C. Далее производилось охлаждение с помощью ледяной бани и впрыска 20 мл гексана с температурой 0°C.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц InP/ZnS от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого в 1 мл реакционной смеси было добавлено 1.75 мл этанола и проведено центрифугирование при 3000 об/мин в течение 3 мин. Полученный надосадочный раствор был слит. Осадок был диспергирован в 2 мл тетрагидрофурана и осажден путем добавления 2.5 мл метанола. После этого раствор был центрифугирован при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор слит, осадок высушен в токе аргона и диспергирован в необходимом объеме растворителя.

Следует отметить, что синтезированные в данной работе наночастицы InP/ZnS лишь формально обладают истинной оболочкой из сульфида цинка. На самом деле для данного метода синтеза

электронная микроскопия не дает оснований полагать существенной толщины слоя ZnS [7, 9]. В то же время, с одной стороны, роль цинка в повышении квантового выхода наночастиц фосфида индия хорошо известна [5, 10, 11], а с другой стороны квантовый выход флуоресценции существенно возрастает только после введения в процессе синтеза прекурсора серы [12], что подчеркивает и ее роль тоже. Вероятно, оболочка сульфида цинка в данном случае фактически представляет собой некоторую адсорбцию ионов цинка и тиолят-анионов на поверхности фосфида индия, которая существенно влияет на люминесцентные свойства, но не дает материала ZnS как такового.

Спектрально-кинетические измерения

Стационарные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометра JASCO V-770. Стационарные спектры флуоресценции и матрицы возбуждение—люминесценция измерялись на спектрофлуориметре JASCO FP-8300, в котором предусмотрены коррекция спектра источника возбуждения и чувствительности детектирующей системы, а также автоматическая установка фильтров, блокирующих свет высших порядков дифракции на монохроматорах прибора. Все эти измерения проводились в стандартных флуоресцентных кварцевых кюветках с внутренним квадратным сечением 1 × 1 см при комнатной температуре без термостабилизации. Люминесцентные измерения проводились с соблюдением стандартного требования низкой оптической плотности на длинах волн возбуждения и наблюдения. Квантовый выход флуоресценции частиц InP/ZnS определялся относительно этанольного раствора родамина 6Ж, квантовый выход люминесценции которого был положен равным 95% [13]. В результате квантовый выход флуоресценции частиц InP/ZnS получился равным 0.86% (встречаемые в литературе значения для частиц подобного типа обычно гораздо выше).

Измерения кинетик затухания люминесценции проводили на времяразрешенном спектрофлуориметре “FluoTime 200”, подключенному к счетчику импульсов “PicoHarp 300” (PicoQuant GmbH). В качестве источника возбуждения использовались полупроводниковые лазеры с длинами волн 372 и 468 нм. Длительности импульса переходной приборной функции (IRF) на полувысоте составляли 70 и 111 пс соответственно. Характерное значение величины дрейфа положения пика IRF за время эксперимента составляло 15 пс. Период следования импульсов был равен 400 нс. При измерении образцов количество срабатываний фотоэлектронного умножителя в расчете на один возбуждающий импульс не превышало 0.024. Путем регистрации кинетик затухания при различных длинах волн наблюдения были полу-

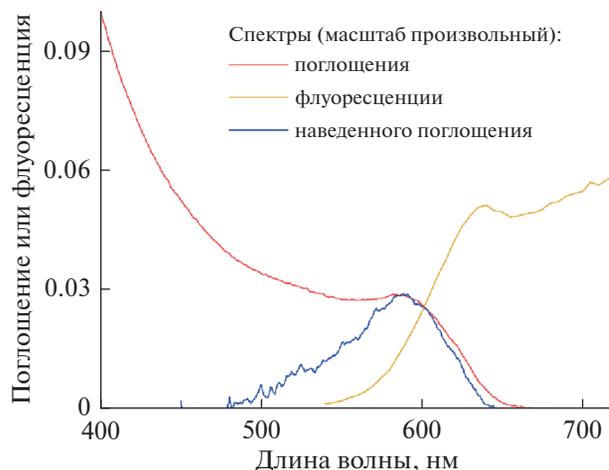


Рис. 1. Спектры наночастиц InP в толуоле: спектр поглощения, спектр флуоресценции (возбуждение 468 нм) и взятый со знаком минус спектр наведенного поглощения (энергия импульса накачки — 50 нДж, длина волны накачки — 425 нм, время между импульсами накачки и зондирования — 1.2 пс).

чены времяразрешенные спектры люминесценции наночастиц. Для частиц InP полученные описанным способом спектры были скорректированы на спектральную чувствительность детектирующей системы путем сопоставления спектров красителя нильского красного в ацетонитриле, полученных двумя способами: на времяразрешенном спектрофлуориметре “FluoTime 200” и на стационарном спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000, дающем полностью скорректированные спектры. При работе с этим спектрофлуориметром использовались светофильтры для подавления света от высших порядков дифракции на монохроматорах прибора. Полученные таким образом спектры люминесценции частиц InP были использованы для расчета их квантового выхода флуоресценции. При этом в качестве стандарта для сравнения был выбран также нильский красный в ацетонитриле, для которого квантовый выход флуоресценции был положен равным 76% [14]. В результате этих вычислений значение квантового выхода флуоресценции наночастиц InP получилось равным 0.2%. Это значение ниже реального значения, потому что интегрирование спектра велось не по всей полосе флуоресценции, а только по тому ее диапазону, для которого имелась техническая возможность получить спектр (рис. 1).

Полученные на времяразрешенном спектрофлуориметре данные обрабатывали с помощью двух специально разработанных для этого компьютерных программ. Первая программа предназначена для фитинга экспериментальной кривой спада люминесценции с учетом с учетом переходной приборной функции IRF, темновых отсчетов фотоэлектронного умножителя и рассеяния. Вы-

водом программы является распределение времен жизни люминесценции. При точном фитинге экспериментальных данных это распределение всегда получается дискретным из-за шумов. В программе предусмотрена регуляризация (сглаживание) находимого распределения. Найденное распределение времен используется для реконструирования так называемой деконволюированной кривой спада люминесценции: то есть кривой спада, свободной от всех приборных искажений. Подробно алгоритм работы программы описан в работе [15]. Вторая программа основана на первой и предназначена для фитинга совокупности кривых спада люминесценции, описывающих экспериментальный времяразрешенный спектр. Эта программа помимо распределения времен выдает спектр, свободный от приборных искажений, или набор таких спектров, если количество предполагаемых люминофоров больше одного.

Спектры наведенного поглощения измерялись методом фемтосекундной накачки с зондированием суперконтинуумом. Лазерные импульсы от задающего генератора (800 нм, 80 МГц, 80 фс, Tsunami, Spectra-Physics, USA) усиливались регенеративным усилителем (Spitfire, Spectra-Physics, USA) для получения частоты импульсов 100 Гц. Усиленные импульсы расщеплялись на два пучка. Первый пучок, использовавшийся для получения импульса накачки, преобразовывался параметрическим усилителем (TOPAS-WHITE, Light-Conversion, Lithuania), сжимался и использовался для генерации второй гармоники в диапазоне длин волн 350–450 нм; типичная длительность импульса накачки составляла ~50 фс, энергии импульсов лежали в диапазоне 10–100 нДж. Второй пучок, использовавшийся для генерации пробного импульса, фокусировался на заполненную водой ячейку из плавленого кварца для генерации широкого суперконтинуума в диапазоне от 400 до 800 нм. Импульсы накачки и зондирования разносились во времени с помощью управляемого компьютером каскада задержки. Диапазон задержек составлял от 0 до 0.5 нс. Далее они объединялись и фокусировались на ячейке с характерной длиной ~0.5 мм между окнами из плавленого кварца толщиной ~0.2 мм. Импульсы накачки и зондирования имели диаметры ~0.2 мм и ~0.13 мм соответственно. Относительные поляризации импульсов накачки и зондирования выставлялись под углом 54.7° (магический угол). После прохождения образца суперконтинуум разлагался спектрометром (Acton SP-300, Roper Scientific, USA) и регистрировался EMCCD-камерой (Newton-970, Andor, Oxford Instruments, UK) в многоканальном режиме. Разностные спектры поглощения $\Delta A(t, \lambda)$, где ΔA есть изменение оптического поглощения, t есть время задержки, а λ есть длина волны, записывались в диапазоне 400–700 нм. Из-

меренные спектры были скорректированы на дисперсию групповой скорости суперконтинуума. Накачка осуществлялась на длинах волн 425 и 360 нм. Оптическая плотность исследуемых образцов на длине волны 425 нм составляла примерно 0.5, а на длине волны 360 нм – примерно 1.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показаны различные оптические спектры синтезированных наночастиц. Красными линиями показаны спектры поглощения, на которых отчетливо видны экситонные пики. Максимумы этих пиков приходятся на 584 нм и 603 нм для наночастиц InP и InP/ZnS соответственно. Используя данные работы [16], можно получить аппроксимационную формулу, связывающую положение максимума экситонного пика λ с диаметром частиц d : $\lambda_{\max}/\lambda = 1 + d_0/d$, где $\lambda_{\max} = 1035$ нм и $d_0 = 2.414$ нм. По этой формуле получается, что средние диаметры синтезированных частиц InP и InP/ZnS равны 3.1 и 3.4 нм соответственно.

Зеленой кривой на рис. 2 показан спектр возбуждения флуоресценции, усредненный по всем длинам волн наблюдения. Он получен путем интегрирования матрицы возбуждения–люминесценция по длине волны наблюдения. Перед этой операцией на матрице был предварительно удален пик рэлеевского рассеяния (для этого матрица была разложена методом неотрицательного матричного разложения на 20 компонент и собрана обратно). Как видно из рисунка, усредненный спектр возбуждения, будучи правильно отмасштабирован, почти совпадает со спектром поглощения. Заметим, что поскольку коллоидным квантовым точкам свойственно неоднородное уширение оптических свойств, такое совпадение можно ожидать только для усредненного спектра возбуждения, но не при его наблюдении на какой-либо одной длине волны. Совпадение усредненного спектра возбуждения со спектром поглощения означает, что для рассматриваемого люминофора (InP/ZnS) выполняется закон Вавилова о независимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. Интересно отметить, что в работах [17–19] утверждается, что для наночастиц фосфида индия, обработанных раствором фтористого водорода, квантовый выход флуоресценции существенно зависит от длины волны.

Желтые кривые на рис. 1 и 2 представляют собой спектры флуоресценции синтезированных наночастиц. В случае частиц InP видно, что обычная зон-зонная флуоресценция дает меньше половины вклада в площадь под спектром: большая часть излучения имеет ловушечную природу и сдвинута в длинноволновую область, что является хорошо известным фактом [1, 3, 5, 10, 11, 18,

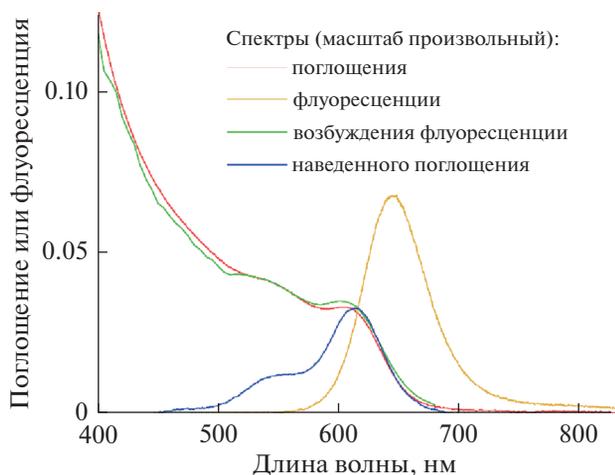


Рис. 2. Спектры наночастиц InP/ZnS в гексане: спектр поглощения, спектр флуоресценции (возбуждение 350 нм), спектр возбуждения флуоресценции при наблюдении на всех длинах волн, и взятый со знаком минус спектр наведенного поглощения (энергия импульса накачки – 100 нДж, длина волны накачки – 425 нм, время между импульсами накачки и зондирования – 1.1 пс).

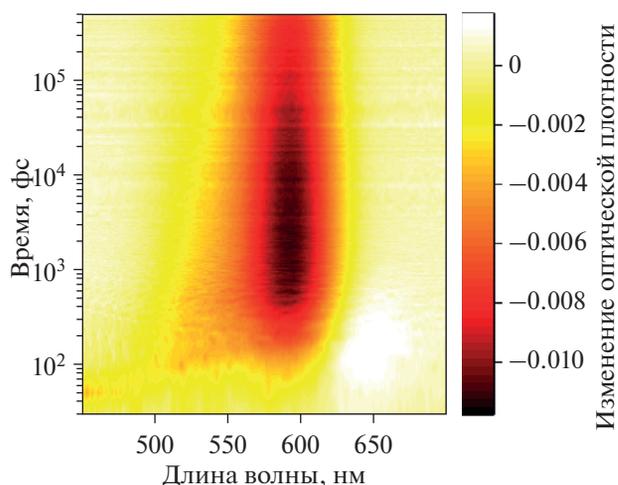


Рис. 3. Кинетика изменения спектра наведенного поглощения раствора наночастиц InP в толуоле (энергия импульса накачки – 25 нДж, длина волны накачки – 425 нм).

19]. Для частиц InP/ZnS ловушечная флуоресценция существенно подавлена.

Синие кривые на рис. 1 и 2 представляют собой взятые со знаком минус спектры наведенного поглощения в момент времени после импульса накачки, когда релаксация возникших при возбуждении электрона и дырки уже почти закончилась и изменение оптической плотности максимально (по модулю). Эти кривые получены горизонтальным сечением графиков, подобным изображенному на рис. 3 и 4, демонстрирующих кинетику изменения спектра наведенного поглощения для частиц InP и InP/ZnS. Как видно из рис. 1 и 2, положения максимумов взятых со знаком минус спектров наведенного поглощения почти совпадают с максимумами экситонных пиков в стационарных спектрах поглощения. Это совпадение обусловлено тем, что возникающий при возбуждении электрон после релаксации занимает тот же уровень энергии, который при отсутствии возбуждения давал бы вклад в оптический переход, соответствующий экситонному пику.

Заметим, что спектры наведенного поглощения на рис. 1 и 2 (для частиц InP и InP/ZnS соответственно), имеют одно существенное отличие: в спектре на рис. 2 помимо основного длинноволнового пика есть явный дополнительный пик – при 550 нм. Не стоит, однако, считать, что он обязательно обусловлен наличием ZnS-оболочки. Дело в том, что в рамках данной работы частицы вида InP/ZnS синтезировались дважды (результаты для второго синтеза здесь не приводятся) и для второго синтеза этого дополнительного пика в

спектре наведенного поглощения не наблюдалось. Похожий дополнительный пик ранее наблюдали в работах [8, 17, 18, 20, 21]. В работе [17] предположили, что этот пик обусловлен тем, что релаксация образующегося при возбуждении электрона может затормаживаться на промежуточном энергетическом уровне, как при эффекте узкого фононного горла. Но в последующих работах этой же лаборатории [18, 20] утверждается, что этот пик проявляется и в случае, когда энергия фотона импульса накачки недостаточна для образования электрона на этом промежуточном энергетическом уровне.

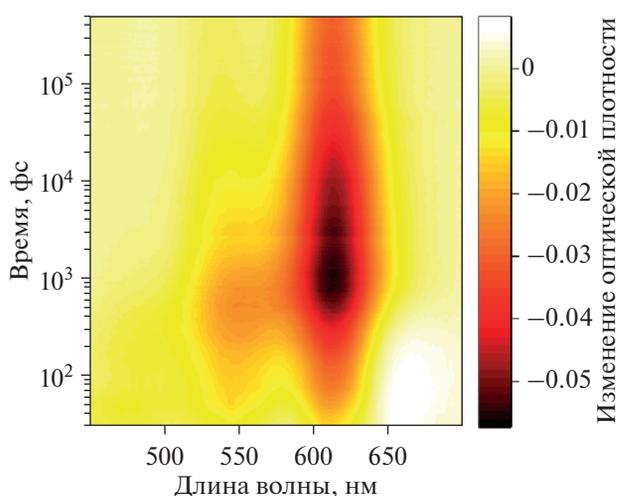


Рис. 4. Кинетика изменения спектра наведенного поглощения раствора наночастиц InP/ZnS в гексане (энергия импульса накачки – 100 нДж, длина волны накачки – 425 нм).

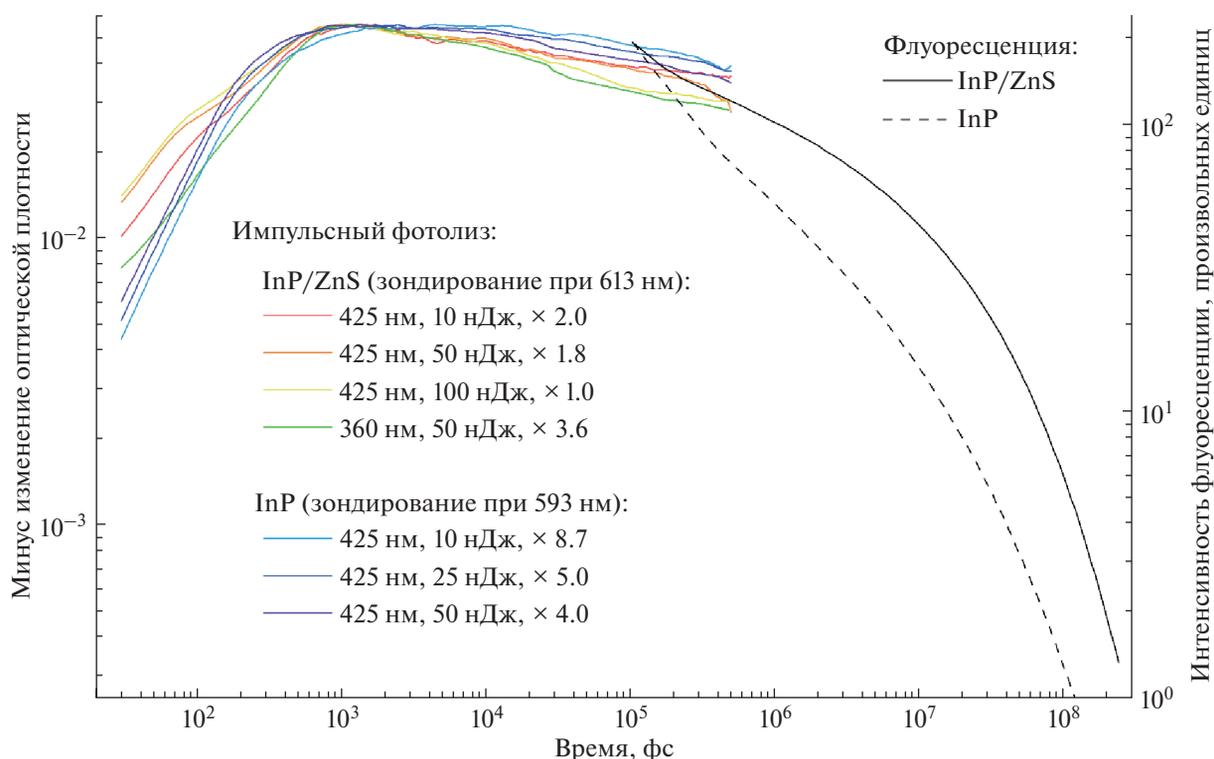


Рис. 5. Кинетики изменения наведенного поглощения (цветные линии в левой части рисунка) и деконволюированные кривые затухания люминесценции после импульсного возбуждения (черные кривые в правой части рисунка) для наночастиц InP в толуоле и InP/ZnS в гексане. Кинетики наведенного поглощения нормированы на их максимумы. Кривые затухания люминесценции нормированы так, чтобы совпадать при времени 0.1 нс. Кинетики наведенного поглощения приведены при различных параметрах регистрации. Справа от образцов кривых для импульсного фотолиза указаны длина волны и энергия импульса накачки, а также численный коэффициент, использованный для нормировки. Приведенные кинетики затухания люминесценции получены из соответствующих экспериментальных кинетик, просуммированных по всей полосе люминесценции: 560–720 нм для InP и 560–710 нм для InP/ZnS.

На рис. 5 показаны временные зависимости наведенного поглощения на длине волны, соответствующей максимуму его спектра: то есть 593 нм для частиц InP и 613 нм для частиц InP/ZnS. Формы этих зависимостей, полученных при различных энергиях импульса и длины волны накачки, немного отличаются между собой, что, по-видимому, обусловлено погрешностями измерений. В пределах этих погрешностей измерений полученные кинетические зависимости следует считать неразличимыми (с точностью до масштабирования): в том числе и при сопоставлении InP и InP/ZnS. Также на рис. 5 приведены деконволюированные кривые спада люминесценции после импульсного возбуждения. Они нормированы так, чтобы совпадать при 0.1 нс — это минимальное значение времени, при котором данные деконволюированные кривые можно считать достоверными в рамках экспериментальных погрешностей.

Квантовые выходы флуоресценции синтезированных наночастиц малы: ~0.2% для InP и 0.86% для InP/ZnS. В кинетиках на рис. 5 это должно проявиться в виде быстрого спада неко-

торых кривых. Как видно, наведенное поглощение в диапазоне времен от ~1 пс до 0.5 нс падает всего примерно в два раза, что не может объяснить низких значений квантового выхода. Однако интенсивность люминесценции спадает довольно быстро (распределение времен жизни показано на рис. 6), что согласуется с низкими значениями квантового выхода. Причем, площадь под кривой спада люминесценции для InP/ZnS примерно в три раза выше, чем для InP, что по порядку близко к отношению квантовых выходов. Как обсуждалось во введении, это обусловлено тем, что наведенное поглощение обусловлено главным образом электронами, которые не захватываются энергетическими ловушками слишком быстро. Однако захват дырок является эффективным. В рамках этой трактовки более низкий квантовый выход флуоресценции частиц InP и, соответственно, более быстрый спад их люминесценции, обусловлены более быстрым захватом дырок ловушками.

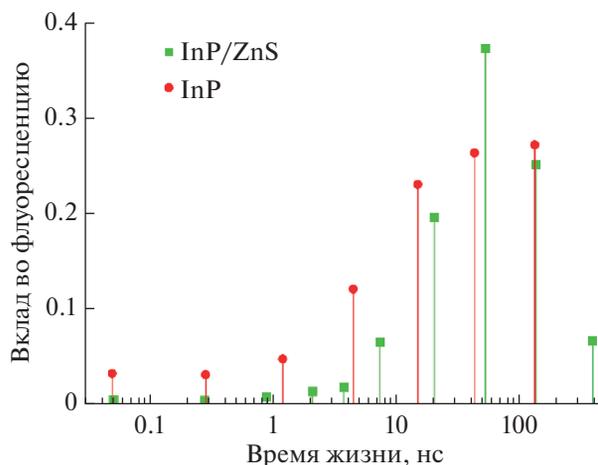


Рис. 6. Распределение времен жизни люминесценции для наночастиц InP в толуоле (возбуждение при 468 нм) и InP/ZnS в гексане (возбуждение при 372 нм). Наблюдение — по всей полосе люминесценции: 560–720 нм для InP и 560–710 нм для InP/ZnS. По вертикали отложен вклад времени жизни в площадь под стационарным спектром флуоресценции (без калибровки спектральной чувствительности детектора). Распределения получены из экспериментальных кинетик спада люминесценции без регуляризации искомого распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный анализ кинетик релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции коллоидных квантовых точек InP и InP/ZnS позволил продемонстрировать определяющее влияние захвата дырок энергетическими ловушками на величину квантового выхода флуоресценции. Для частиц без оболочки захват дырок является более быстрым, что приводит к более низкому квантовому выходу. Скорость захвата дырок ловушками не имеет какого-то одного характерного времени: распределение времен захвата является широким — при временах много меньших излучательного (~50 нс для наночастиц фосфида индия) оно повторяет распределение времен жизни люминесценции (рис. 6).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245), а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7. Фемтосекундные оптические измерения проведены с использованием исследовательских ресурсов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (№ 1440743, 506694).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guzelian A.A., Katari J.E.B., Kadavanich A.V., Banin U., Hamad K., Juban E., Alivisatos A.P. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 7212.
- Mićić O.I., Jones K.M., Cahill A., Nozik A.J. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 9791.

- Mićić O.I., Sprague J., Lu Z., Nozik A.J. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 3150.
- Clarke M.T., Viscomi F.N., Chamberlain T.W., Hondow N., Adawi A.M., Sturge J., Erwin S.C., Bouillard J.-S.G., Tamang S., Stasiuk G.J. // *Communications Chemistry.* 2019. V. 2. 36.
- Shen C., Zhu Y., Li Z., Li J., Tao H., Zou J., Xu X., Xua G. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 9599.
- Ермолаев В.Л. // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. С. 247. (English version: Ermolaev V.L. // *Optics and Spectroscopy.* 2018. V. 125. P. 256).
- Yang W., Yang Y., Kaledin A.L., He S., Jin T., McBride J.R., Lian T. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 5779.
- Janke E.M., Williams N.E., She C., Zhrebetskyy D., Hudson M.H., Wang L., Gosztola D.J., Schaller R.D., Byeongdu L., Sun C., Engel G.S., Talapin D.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 15791.
- Spirin M.G., Brichkin S.B., Gak V.Y., Razumov V.F. // *J. Lumin.* 2000. V. 226. 117297.
- Xi L., Cho D.-Y., Besmehn A., Duchamp M., Grützmacher D., Lam Y.M., Kardynał B.E. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 8381.
- McVey B.F.P., Swain R.A., Lagarde D., Tison Y., Martinez H., Chaudret B., Nayral C., Delpech F. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. P. 191102.
- Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Товстун С., Гак В.Ю., Мартыанова Е.Г., Разумов В.Ф. // *Химия высоких энергий.* 2016. Т. 50. С. 417. (English version: Brichkin S.B., Spirin M.G., Tovstun S.A., Gak V.Y., Mart'yanova E.G., Razumov V.F. // *High Energy Chem.* 2016. V. 50. P. 395).
- Brouwer A.M. // *Pure Appl. Chem.* 2011, V. 83. P. 2213.
- Kawski A., Kukliński B., Bojarski P. // *Chem. Phys.* 2009. V. 359. P. 58.
- Товстун С.А. // *Химия высоких энергий.* 2016. Т. 50. С. 345. (English version: Tovstun S.A. // *High Energy Chem.* 2016. V. 50. P. 327).

16. *Mićić O.I., Ahrenkiel S.P., Nozik A.J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 4022
17. *Rumbles G., Selmarten D.C., Ellingson R.J., Blackburn J.L., Yu P., Smith B.B., Mičić O.I., Nozik A.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 142. P. 187.
18. *Ellingson R.J., Blackburn J.L., Yu P., Rumbles G., Mičić O.I., Nozik A.J.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7758.
19. *Ellingson R.J., Blackburn J.L., Nedeljkovic J., Rumbles G., Jones M., Fu H., Nozik A.J.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. 075308.
20. *Blackburn J.L., Ellingson R.J., Mičić O.I., Nozik A.J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 102.
21. *Zhang B., Wang X., Wang D., Tang J., Fang X., Fang D., Wang X., Chen R., He T., Wei Z.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 27207.

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВОЙ ВАКАНСИИ НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

© 2022 г. С. В. Павлов^{a, b}, В. А. Кисленко^{a, b}, С. А. Кисленко^{b, *}

^aСколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, д. 3, Москва, 143026 Россия

^bОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*E-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

В работе рассматривается графеновый электрод в контакте с электролитом на основе ацетонитрила. Теоретически исследуется влияние вакансии в графене на скорость внешнесферного электронного переноса (ЭП) на молекулу кислорода в электролите. DFT расчеты показывают, что вакансия приводит к образованию электронных состояний вблизи уровня ферми, которые локализуются вблизи вакансии. С помощью молекулярно-динамического (МД) моделирования установлено, что возмущение локальных электронных свойств графена приводит к латеральной неоднородности распределения реагентов и продуктов исследуемой реакции вблизи вакансии. Найдено, что скорость электронного переноса увеличивается на два порядка в области вакансии по сравнению с бездефектным участком.

Ключевые слова: электронный перенос, графен, вакансия, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0023119322050138

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день не стихает исследовательский бум, связанный с применением графеноподобных материалов в электрохимических приложениях [1–3]. Это создает интерес к изучению фундаментальных аспектов кинетики электрохимических процессов на поверхности графена. Большую ценность в этом направлении представляют эксперименты по исследованию скорости модельных реакций внешнесферного электронного переноса на поверхности графенов с использованием сканирующей электрохимической микроскопии [4–8]. С их помощью установлена замедленная кинетика ЭП на поверхности бездефектного графена и ускорение переноса на структурных и химических дефектах [7–9]. Теоретическое описание результатов данных экспериментов важно для направленной разработки химического дизайна новых безметаллических электрокатализаторов.

Изменение скорости неадиабатического электронного переноса за счет создания дефектов в графеновом листе может объясняться изменением его электронных свойств. В рамках теории Герришера с использованием DFT расчетов нами было показано, что дефекты могут приводить к росту плотности электронных состояний вблизи уровня ферми графенового электрода и значи-

тельно ускорять ЭП [10]. Однако ранее пренебрегалось различиями во взаимодействии реагента с поверхностью в зависимости от положения реагента по отношению к дефекту. Вместе с тем, экспериментально было показано, что, например, электронные состояния, создаваемые вакансией [11], локализуются преимущественно вблизи вакансии, что должно приводить к пространственной неоднородности реакционной способности графеновой поверхности.

Эффект пространственной неоднородности кинетики электронного переноса нами был показан на примере графеновых краев в рамках кластерных DFT расчетов [12, 13]. Было обнаружено ускорение электронного переноса над краями типа “зигзаг” и отсутствие ускорения над краями типа “кресло”. Позднее мы предложили способ быстрого расчета кинетики электронного переноса с пространственным разрешением на основе результатов периодических DFT расчетов [14], что позволяет исследовать точечные дефекты без влияния краевых эффектов.

В данной работе, с помощью разработанных ранее подходов, детально исследуется влияние графеновой вакансии на кинетику электронного переноса. Рассматривается реакция внешнесферного переноса электрона на молекулу кислорода $O_2 + e \rightleftharpoons O_2^-$. Реакция является первой элементар-

ной стадией реакции восстановления кислорода в апротонных растворителях, протекающей, например, в Li-ионных аккумуляторах [15]. Помимо анализа возмущений электронных свойств поверхности, влияющих на ЭП, в данной работе исследовано пространственное перераспределение реагентов и продуктов реакции вблизи вакансии в электролите на основе ацетонитрила.

МЕТОД РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЭП

Константа скорости ЭП с поверхности на молекулу, расположенную в точке с координатой \vec{r} , может быть получена интегрированием по всем электронным уровням ϵ [14, 16]:

$$k(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\epsilon, \vec{r}) \frac{\omega}{2\pi} \times \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_F - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right) f(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

где $f(\epsilon)$ и $\rho(\epsilon)$ – распределение Ферми и плотность электронных состояний в электроде, λ – энергия реорганизации растворителя, ω – эффективная частота флуктуаций растворителя, ϵ_F – энергия Ферми, $\kappa(\epsilon, \vec{r})$ – электронный трансмиссионный коэффициент, который характеризует вероятность переноса электрона в переходном состоянии с уровня ϵ на молекулу в растворе, находящуюся в точке \vec{r} .

В периодических DFT расчетах электронный спектр поверхности вообще говоря дискретный. Поэтому в данной работе вместо интеграла (1) использовалось суммирование по всем состояниям, характеризующимся парой индексов i и k (k -точка):

$$k(\vec{r}) = \sum_{i,k} \frac{\omega}{2\pi} \kappa_{i,k}(\epsilon_{i,k}, \vec{r}) \exp\left(-\frac{(\epsilon_{i,k} - \epsilon_F - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right). \quad (2)$$

Согласно теории Ландау–Зинера, трансмиссионный коэффициент в неадиабатическом режиме пропорционален квадрату матричного элемента $H_{if}(\epsilon, \vec{r})$ [17]:

$$\kappa(\epsilon, \vec{r}) \sim |H_{i,k}(\epsilon, \vec{r})|^2 = |\langle \psi_{i,k} | \hat{H} | \psi_f \rangle|^2, \quad (3)$$

где $\psi_{i,k}$ и ψ_f – волновые функции донорной и акцепторной орбитали.

Для расчета матричного элемента использовалось приближение Терсоффа–Хаманна [18], апробированное в нашей предыдущей работе [14]:

$$|H_{i,k}(\epsilon, \vec{r})|^2 \sim |\psi_{i,k}|^2. \quad (4)$$

Волновые функции $\psi_{i,k}$ графеновой поверхности с вакансией были рассчитаны с помощью периодического DFT моделирования.

Таким образом, константа скорости в формуле (2) рассчитывалась с точностью до неизвестной константы. Вычисления выполнялись при потенциале нулевого заряда (незаряженная поверхность).

ДЕТАЛИ DFT И МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Электронная структура графена исследовалась методом DFT в базе плоских волн с использованием программного пакета VASP. Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод проектно-присоединенных волн. Для расчета обменно-корреляционной энергии использовался метод обобщенного градиента с обменно-корреляционным функционалом Пердю–Берка–Эрнзерхофа (PBE). Энергия обрезания составляла 500 эВ. При оптимизации геометрии использовалась сетка Монхорста–Пака размерностью $5 \times 5 \times 1$. При расчетах плотности электронных состояний размерность сетки составляла $33 \times 33 \times 1$. Графен моделировался в суперячейке, имеющей форму параллелепипеда с размерами $24.7 \times 24.7 \times 15 \text{ \AA}^3$ и углом между векторами a и b , равным 60° . Лист графена содержал одну вакансию.

Для исследования пространственного распределения реагентов O_2 и продуктов реакции O_2^- вблизи вакансии использовался метод классической молекулярной динамики, реализованный в пакете Gromacs [19]. Рассматривался электролит на основе ацетонитрила, содержащий ионы Li^+ , O_2^- и нейтралы O_2 в равных концентрациях – 1 моль/л. Система содержала 315 молекул ацетонитрила и по 10 ионов Li^+ , O_2^- и молекул O_2 . Давление и температура составляли 1 атм и 300 К соответственно. Расчетная область представляла из себя косоугольную ячейку с размерами $24.7 \text{ \AA} \times 24.7 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ и углом между векторами a и b , равным 60° . В ячейке на расстоянии 56 \AA друг от друга располагались две графеновые стенки, содержащие по одной единичной вакансии. Между стенками находился моделируемый электролит. Частичные заряды атомов графеновых стенок, содержащих вакансии, были рассчитаны из данных DFT расчетах с помощью метода DDEC6 [20]. Для моделирования ацетонитрила использовалось силовое поле из работы [21]. Длины связей для O_2 и O_2^- составляли 1.21 и 1.33 \AA соответственно [22]. Жесткости связей получены из экспериментальных колебательных спектров [23]. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса взяты из силового поля AMBER [24].

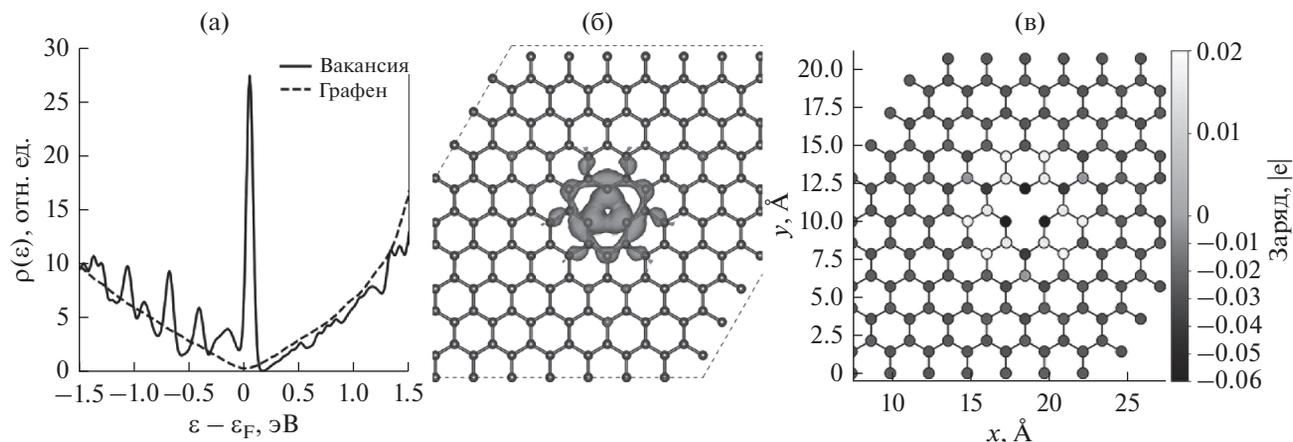


Рис. 1. (а) — плотность электронных состояний в бездефектном графене (пунктирная кривая) и графене с вакансией (сплошная кривая); (б) — распределение электронной плотности в графене с вакансией для электронов в диапазоне -0.5 – 0.5 эВ от энергии Ферми; (в) — заряды атомов углерода в графене с дефектом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1а показаны зависимости плотности электронных состояний $\rho(\epsilon)$ для бездефектного графена и графена с вакансией. Видно, что вакансия приводит к возникновению пика плотности вблизи энергии Ферми. Основной вклад в ЭП дают уровни, расположенные вблизи энергии Ферми [10, 14, 16]. Поэтому увеличение $\rho(\epsilon)$ должно приводить к росту константы реакции. На рис. 1б показано распределение электронной плотности для электронов, лежащих по энергии не дальше чем на 0.5 эВ от энергии Ферми. Можно отметить, что возникшие электронные состояния локализованы вблизи вакансии, что согласуется с экспериментом [11] и должно приводить к пространственной неоднородности кинетики ЭП.

Для анализа неоднородности реакционной способности по формуле (2) была вычислена константа скорости ЭП в зависимости от латеральной координаты реагента над графеном с вакансией (рис. 2). Сканирование выполнено для трех разных плоскостей, находящихся на расстоянии 2.5 , 3.5 и 4.5 Å от поверхности. Когда молекула O_2 находится над вакансией, скорость электронного переноса выше. С увеличением расстояния до поверхности, область с ускоренной кинетикой ЭП увеличивается.

Рисунок 3 показывает изменение константы скорости электронного переноса в зависимости от расстояния до поверхности для двух положений реагента: реагент локализован над вакансией (точка А на рис. 2а) и над атомом углерода вдали от вакансии (точка В на рис. 2б). Видно, что в обоих случаях константа скорости экспоненциально падает с расстоянием. Над вакансией кон-

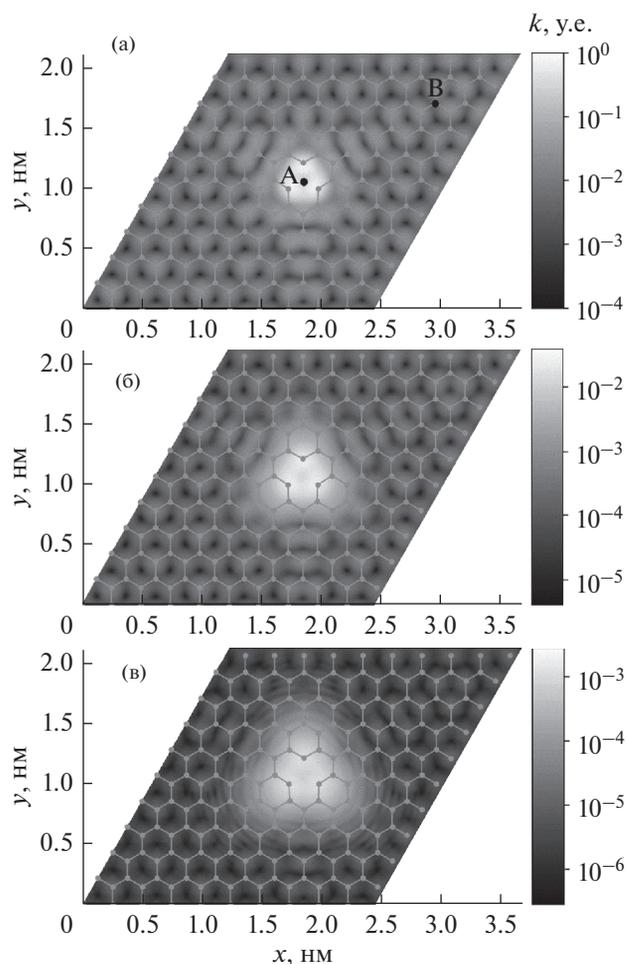


Рис. 2. Контрасты скорости в зависимости от латеральной координаты реагента (молекулы O_2), вычисленные вдоль срезов, находящихся на разных расстояниях от поверхности — (а) 2.5 , (б) 3.5 и (в) 4.5 Å.

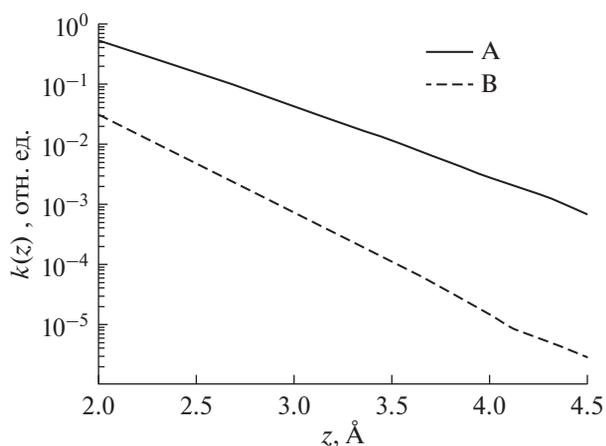


Рис. 3. Константа скорости ЭП в зависимости от расстояния до поверхности, рассчитанная вдоль нормалей, проходящих через точки А и В, изображенные на рис. 2а.

станта скорости больше на два порядка в области локализации реагента ($\sim 3.5 \text{ \AA}$ от поверхности).

На рис. 4 представлено усредненное вдоль плоскостей распределение относительной концентрации O_2 и O_2^- в зависимости от расстояния до плоскости графена, содержащей единичную вакансию. Распределения имеют вид затухающих осцилляций, что связано со слоистой структурой растворителя вблизи поверхности. Характерный размер упорядоченной области составляет 1.5 нм , что согласуется с более ранними результатами [25–27]. Видно, что концентрация адсорбированных O_2 больше, чем O_2^- . Концентрация O_2 в адсорбционном пике достигает 7 объемных концентраций C_0 . При этом наибольшая концентра-

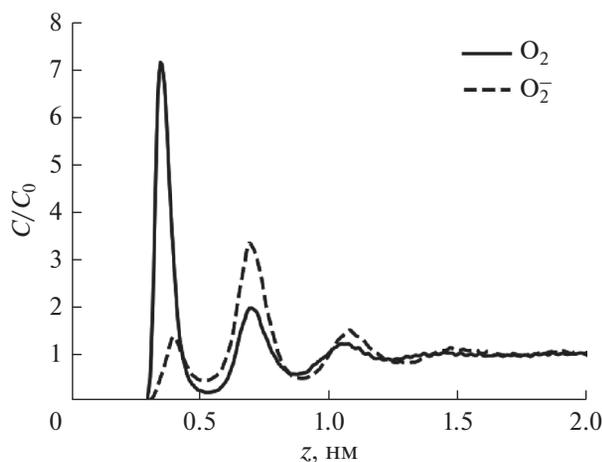


Рис. 4. Распределения концентраций O_2 и O_2^- в зависимости от расстояния до графена, усредненные вдоль плоскости xy .

ция ионов O_2^- наблюдается во втором от поверхности пике, находящемся на расстоянии 7.5 \AA от поверхности графена, и достигающем по амплитуде значения $3C_0$. Это связано с тем, что для иона O_2^- энергетически более выгодно быть сольватированным, чем частично десольватированным при адсорбции на поверхности.

Поскольку единичная вакансия создает как геометрическую, так и зарядовую неоднородность на поверхности графена (рис. 1в), распределение частиц вдоль плоскости графена в приповерхностной области может быть также неоднородным и влиять на интегральную константу скорости ЭП через всю межфазную границу. Для анализа данного эффекта были рассчитаны карты распределений относительной концентрации частиц вдоль различных срезов электролита (рис. 5). Толщина срезов, по которым производилось усреднение, составляла 0.5 \AA . Можно отметить, что в первом концентрационном максимуме O_2^- имеет нулевую концентрацию напротив вакансии (рис. 5б). Это связано с тем, что крайние 3 атома углерода вокруг вакансии имеют отрицательный заряд (рис. 1в). Можно отметить, что для нейтральной молекулы O_2 распределения выглядят более равномерно, т.к. заряды атомов поверхности вокруг дефекта непосредственно влияют только на заряженные и полярные компоненты электролита. Для распределений O_2^- в разных слоях на рис. 5б, 5г и 5е отчетливо видно чередование мест с большей и меньшей концентрацией, что отражает корреляционный эффект формирования слоев (выгодное в одном слое положение становится невыгодным для следующего слоя в силу отталкивания). Это формирует “шахматную структуру” распределения которая ранее также была получена нами для другой системы [27].

Пространственное распределение молекул кислорода $C(\vec{r})$ позволяет рассчитать интегральную константу скорости ЭП во все полупространство, которая может быть измерена экспериментально:

$$k_{tot} = \frac{1}{S} \int k(\vec{r}) \frac{C(\vec{r})}{C_0} dV. \quad (5)$$

Так как величина $k(\vec{r})$ в данной работе рассчитывалась с точностью до неизвестной константы, мы вычислили отношение интегральной константы в присутствии вакансии и без нее, которое составило 22. Это хорошо согласуется с экспериментом [9], в котором показан рост константы скорости ЭП на порядок на поверхности дефектного графена с характерным расстоянием между вакансиями $\sim 2.5 \text{ нм}$, что соответствует расстоянию между вакансиями в моделируемой системе.

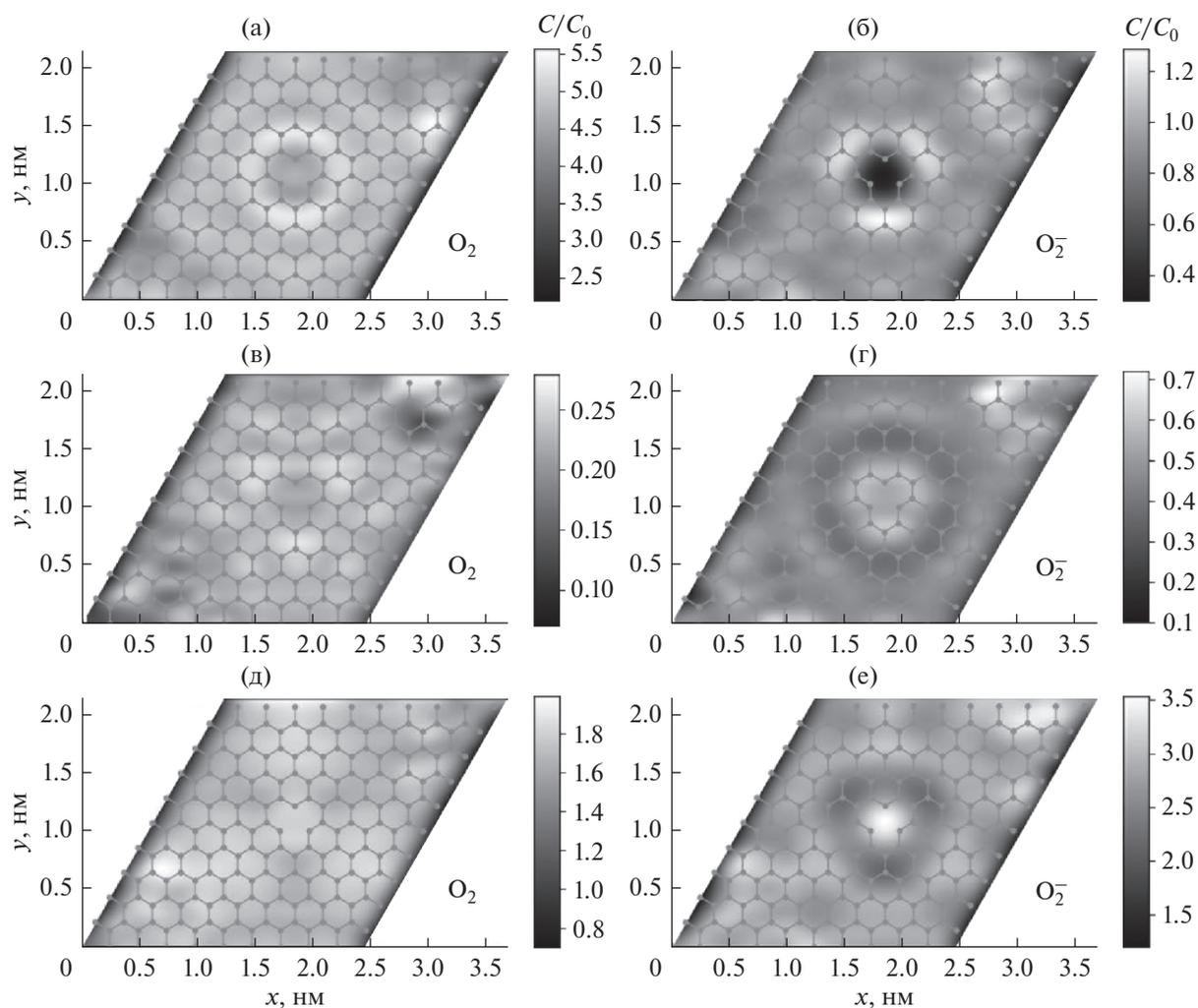


Рис. 5. Распределения относительной концентрации молекул O_2 (а, в, д) и ионов O_2^- (б, г, е) вдоль различных срезов электролита; (а) и (б) – распределения, соответствующие первому концентрационному максимуму на рис. 4; (в) и (г) – распределения, соответствующие первому концентрационному минимуму на рис. 4; (д) и (е) – распределения, соответствующие второму концентрационному максимуму на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов DFT и МД теоретически исследовано влияние вакансии в графеновом электроде на кинетику внешнесферного электронного переноса при потенциале нулевого заряда. В качестве модельной реакции рассматривался электронный перенос на молекулу O_2 в растворе ацетонитрила. Найдено, что графеновая вакансия обладает электрокаталитическими свойствами. Скорость электронного переноса вблизи вакансии на два порядка выше по сравнению с бездефектным участком графеновой поверхности и в обоих случаях экспоненциально убывает с расстоянием. Электрокаталитический эффект вакансии объясняется ростом плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и локализацией заселяющих их электронов вблизи вакансии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МЦЦ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiong G., Meng C., Reifengerger R. et al. // *Electroanalysis*. 2014. V. 26. № 1. P. 30.
2. Wang B., Liu B., Dai L. // *Adv. Sustain. Syst.* 2021. V. 5. № 1. P. 2000134.
3. Nag A., Mitra A., Mukhopadhyay S.C. // *Sensors Actuators A Phys.* 2018. V. 270. P. 177.
4. Unwin P.R., Güell A.G., Zhang G. // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 9. P. 2041.
5. Ritzert N.L., Rodríguez-López J., Tan C. et al. // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 5. P. 1683.

6. *Velický M., Bradley D.F., Cooper A.J. et al.* // ACS Nano. 2014. V. 8. № 10. P. 10089.
7. *Velický M., Toth P.S., Woods C.R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11677.
8. *Tan C., Rodríguez-López J., Parks J.J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 4. P. 3070.
9. *Zhong J.-H., Zhang J., Jin X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 47. P. 16609.
10. *Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 341. P. 136011.
11. *Ugeda M.M., Brihuega I., Guinea F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 9. P. 96804.
12. *Nikitina V.A., Kislenko S.A., Nazmutdinov R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 23. P. 14370.
13. *Pavlov S.V., Kislenko S.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1092. P. 12112.
14. *Pavlov S.V., Kislenko V.A., Kislenko S.A.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18147.
15. *Ma Z., Yuan X., Li L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 8. P. 2144.
16. *Kislenko S., Juarez F., Dominguez-Flores F. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 847. P. 113186.
17. *Memming R.* Semiconductor Electrochemistry. 2015.
18. *Tersoff J., Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 805.
19. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al.* // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19.
20. *Manz T.A., Limas N.G.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 53. P. 47771.
21. *Nikitin A.M., Lyubartsev A.P.* // J. Comput. Chem. 2007. V. 28. № 12. P. 2020.
22. *Hartig C., Koper M.T.M.* // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 532. № 1. P. 165.
23. *Irikura K.K.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. № 2. P. 389.
24. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
25. *Kislenko S.A., Pavlov S.V.* // High Energy Chem. 2017. V. 51. № 1. P. 51.
26. *Pavlov S.V., Kislenko S.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 44. P. 30830.
27. *Pavlov S.V., Kislenko S.A.* // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 946. № 1. P. 012028.

УДК 544.43

НИТРОВАНИЕ ТИРОЗИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГОРЯЧЕЙ ПЛАЗМЫ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

© 2022 г. И. П. Иванова^а, И. М. Пискарев^б, *

^аИнститут биологии и биомедицины Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ), Ленинские горы, 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Исследован механизм действия продуктов, образующихся в водном растворе под действием импульсного излучения горячей плазмы электрического разряда. Установлено, что в случае раствора тирозина основным механизмом является нитрование. Идентифицировано образование 3-нитротирозина. Разрушение ароматического кольца под действием излучения горячей плазмы не происходит. Связано с тем, что радикалы HO_2^{\cdot} , образующиеся под действием излучения, имеют малую окислительную способность. Показано, что под действием гидроксильных радикалов, генерируемых в коронном электрическом разряде, ароматическое кольцо тирозина разрушается.

Ключевые слова: импульсное излучение, горячая плазма, тирозин, 3-нитротирозин, коронный электрический разряд

DOI: 10.31857/S0023119322050047

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие холодной плазмы и дистанционное воздействие горячей плазмы на водные растворы сильно различается. Холодная плазма непосредственно контактирует с обрабатываемым объектом, и активные частицы проникают в раствор через поверхность раздела газ–жидкость [1]. Основной активной частицей холодной плазмы является гидроксильный радикал.

Горячая плазма воздействует на объект, не повреждая его, через излучение и через диффузию активных частиц, образовавшихся в области разряда. Исследования показали, что роль частиц, диффундирующих из области разряда, мала [2]. В работе [3] показано, что основную роль играет излучение, так как оно проникает в жидкость на значительную глубину. Поэтому далее речь будет идти об излучении горячей плазмы. Установлено, что в случае воздействия импульсного излучения горячей плазмы на неорганические вещества выход окисления и восстановления примерно одинаков, абсолютная величина выходов близка к выходу в радиационно-химическом процессе и составляет 5.1 ± 0.9 и 6.2 ± 1 $(100 \text{ эВ})^{-1}$ для окисления и восстановления соответственно [4]. Представляет интерес изучить изменения под

действием излучения горячей плазмы, на органические соединения и сравнить с изменениями под действием холодной плазмы.

Ароматические аминокислоты, входящие в состав белков (триптофан, тирозин, фенилаланин) являются удобной пробой для изучения состояния белков. Изменения, происходящие в структуре ароматических аминокислот, сразу проявляются в спектрах поглощения и флуоресценции [5]. В качестве объекта исследования в работе выбран тирозин, так как он и продукты его превращения идентифицируются по спектрам поглощения [6–8]. Механизм образования 3-нитротирозина изучался в работах [9, 10]. Обзор работ по нитрованию тирозина в составе белков дается в работе [11].

Цель работы – исследование механизма воздействия продуктов, образующихся под действием импульсного излучения горячей плазмы, на водный раствор. В качестве пробного вещества выбран тирозин. Сравняются изменения в растворе тирозина под действием холодной плазмы коронного электрического разряда и импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда.

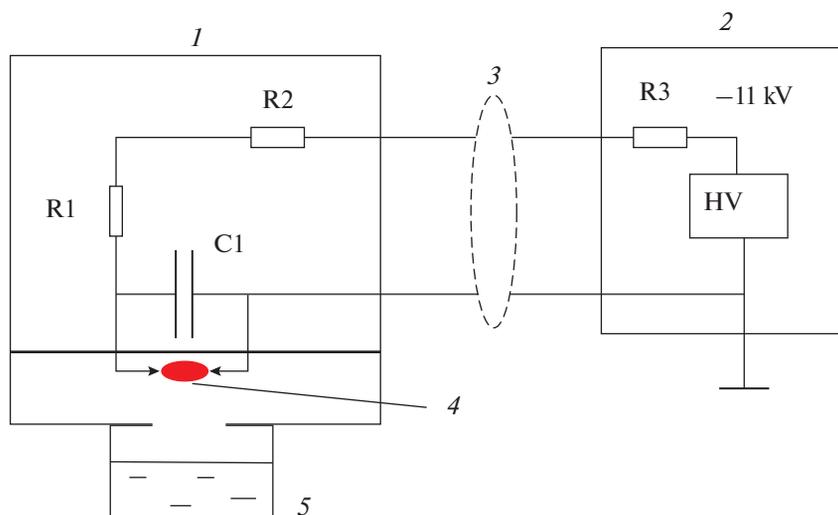


Рис. 1. Блок-схема источника импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда ИР10. 1 – модуль излучателя, 2 – модуль источника питания, 3 – ВЧ кабель, $\rho = 75 \Omega$, 4 – область разряда, 5 – чашка Петри с обрабатываемой пробой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Общие условия

Эксперимент выполнен с использованием приборов, генерирующих активные частицы: источника импульсного излучения горячей плазмы ИР10 и реактора коронного электрического разряда. Обоими источниками активных частиц обрабатывался раствор тирозина в дистиллированной воде концентрацией 160 мг/л, (8.8×10^{-4} моль/л), рН 5.65. Спектры поглощения растворов измерялись спектрофотометром СФ-102. Величина рН измерялась прибором Эксперт-001. Во всех экспериментах использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода, рН 6.5.

Источник импульсного излучения горячей плазмы ИР10

Источник излучения ИР10 смонтирован в виде двух модулей: модуль разряда 1 и модуль источника питания 2. Блок-схема источника излучения ИР10 представлена на рис. 1.

В разрядном модуле 1, изготовленном из фторопласта-4, помещены электроды из нержавеющей стали толщиной 2 мм, между которыми происходит разряд. Расстояние между электродами 3 мм, что соответствует пробивному напряжению промежутка 6 кВ. Электроды соединены с конденсатором 3300 пф. При включении высокого напряжения начинался самостоятельный искровой разряд. Длительность импульса тока 100 мкс, передний фронт 50 нс, энергия в импульсе 5.9×10^{-2} Дж, частота повторения импульсов 10 Гц, мощность, выделяемая в разряде 0.59 Дж/с. Горячая плазма излучала как черное тело, нагретое до

температуры $\sim 10^4$ К, максимум спектра излучения находился при длине волны 220 нм [3].

Интенсивность УФ излучения генератора ИР10 составляла $(1.26 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ моль(см² с)⁻¹ [2, 3] на расстоянии 3 см от области разряда. Условия разряда подобраны так, что плазма была слабо ионизована, степень ионизации меньше 0.1%. Электронная плотность была $\sim 10^{11}$ см⁻³ и энергия электронов не превышала 1 эВ [3, 4].

Высокое напряжение подается в модуль разряда радиочастотным кабелем, волновое сопротивление $\rho = 75 \Omega$. Заземленная жила кабеля соединена непосредственно с одной обкладкой конденсатора. Центральная жила кабеля соединена со второй обкладкой конденсатора С1 через два резистора R1 and R2 330 к Ω 2 Вт, установленными в разрядном модуле 1. Резисторы R1 and R2 предназначены для гашения отраженной волны, возникающей в момент разряда. В модуле источника питания 2 помещен высоковольтный выпрямитель на 11 кВ. Отрицательный полюс выпрямителя соединен через балластный резистор R3 = 8 М Ω с центральной жилой кабеля. Напряжение – 11 кВ подается на зарядку конденсатора С1 через резисторы R1, R2 and R3. Разрядная полость через отверстие диаметром 2 см соединена со стеклянной чашкой Петри диаметром 40 мм, в которую помещается проба обрабатываемой жидкости объемом 10 мл. Расстояние от области разряда до поверхности жидкости составляет 30 мм.

Активными частицами, образующимися под действием импульсного излучения горячей плазмы в воде, являются радикалы HO_2^{\cdot} , перекись водорода, азотистая кислота и комплекс (...ONOOH/ONOO⁻..., $\text{pK}_a = 6.8$), распадающийся-

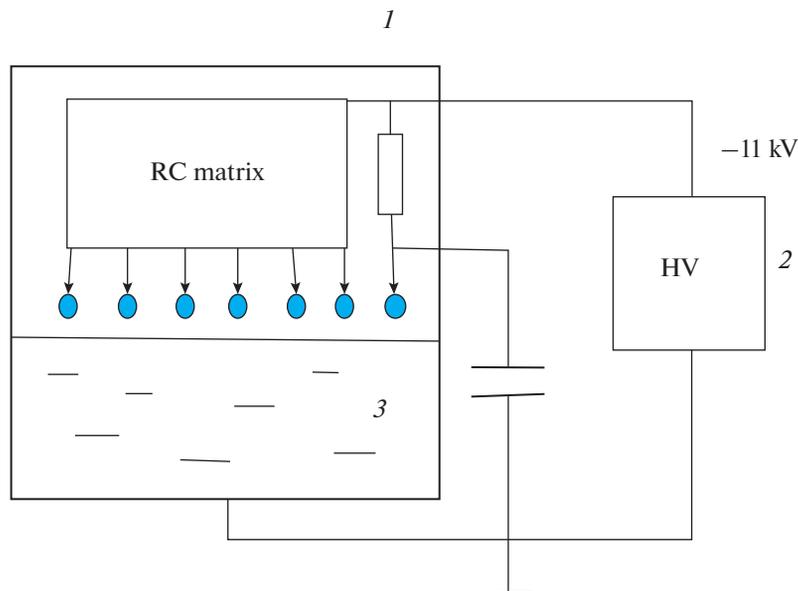


Рис. 2. Блок-схема обработки проб холодной плазмой коронного электрического разряда. 1 – корпус реактора коронного электрического разряда, 2 – блок источника питания, 3 – обрабатываемая жидкость.

ся длительное время на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [3, 4]. Энергия, выделяемая в искровом разряде за 20 мин составляла 710 ± 40 Дж на 10 мл обрабатываемого раствора.

Реактор коронного электрического разряда

Блок-схема реактора представлена на рис. 2. Реактор выполнен на базе стеклянной емкости 1 объемом 0.5 л, на дно которой наливали пробу обрабатываемой жидкости 50 мл. Через отверстие в дне проба жидкости заземлялась. На расстоянии 6 мм от поверхности жидкости располагались 7 разрядных электродов. Электроды закреплялись на расстоянии 25 мм друг от друга. На каждый электрод через набор резисторов общим сопротивлением 20 МΩ (6 резисторов 3.3 МΩ, 2 Вт) подавалось высокое напряжение отрицательной полярности от источника питания – 11 кВ. Ток разряда каждого электрода 70 мкА, величина высокого напряжения на каждом электроде относительно жидкости с учетом падения напряжения на резисторах 9.6 кВ. Каждый электрод соединялся с землей через конденсатор 30 пФ. Схема соединения для одного электрода показана на рис. 2.

Активными частицами, образующимися в коронном разряде в присутствии паров воды, являются радикалы OH^\bullet , перекись водорода и озон [12]. Энергия, выделяемая в коронном разряде, составляла 1100 ± 60 Дж и 2200 ± 120 Дж на 10 мл обрабатываемого раствора за 20 и 40 мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка излучением горячей плазмы

В процессе обработки излучением горячей плазмы значение рН раствора тирозина уменьшается, и за 20 мин становится равным рН 3. Спектр поглощения раствора тирозина сразу после обработки в течение 20 мин представлен на рис. 3. Видно, что основная линия поглощения 274 нм связанная с ароматическим кольцом, практически не изменилась. При длинах волн больше 300 нм появились линии азотистой кислоты (335–385 нм) [2, 3].

Спектр того же раствора на второй день после обработки представлен на рис. 4. По сравнению с

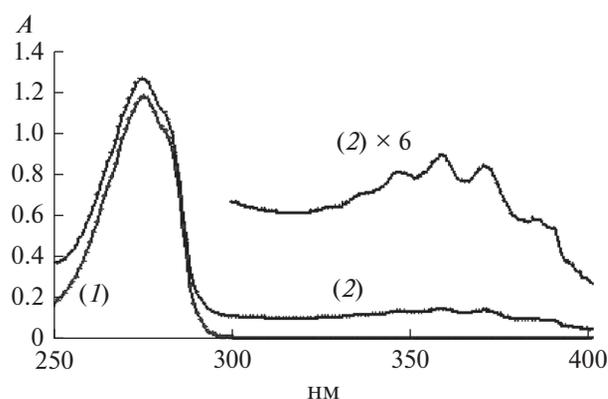


Рис. 3. Спектр поглощения раствора тирозина (A – оптическая плотность), исходного 160 мг/л (1), и сразу после обработки излучением горячей плазмы искрового разряда в течение 20 мин (2) в диапазоне длин волн 250–400 нм. (2) $\times 6$ – увеличено в 6 раз.

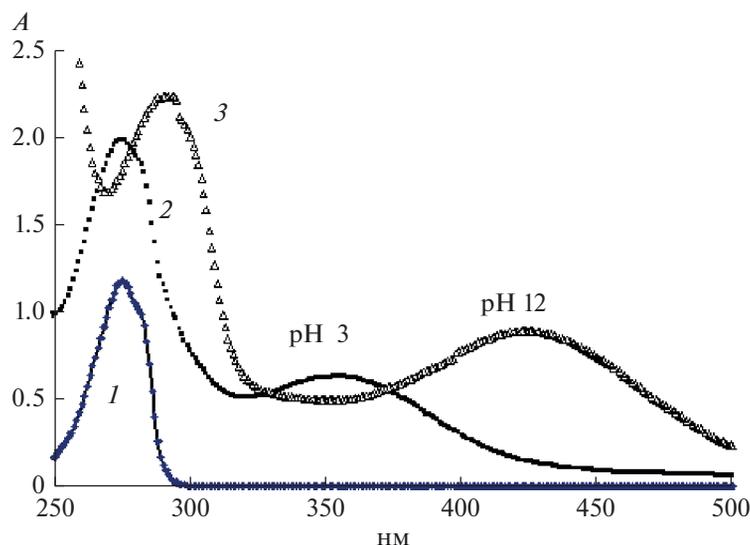


Рис. 4. Спектр поглощения раствора тирозина: 1 – исходного; 2 – через 2 дня после обработки импульсным излучением горячей плазмы в течение 20 мин (pH 3). 3 – тот же раствор после введения кристаллического NaOH до уровня pH 12.

рис. 3 спектр изменился. Это означает, что за время обработки накопились продукты, которые медленно расходуются. Пик тирозина 274 нм, связанный с ароматическим кольцом, остался практически без изменений (рис. 4, кривая 2). Его оптическая плотность относительно базовой линии осталась такой же, как в исходном растворе (рис. 4, кривая 1). Линии азотистой кислоты исчезли, так как она за это время распалась. Появился пик 353 нм, который может быть связан с 3-нитротирозином [7]. Для идентификации продукта при $\lambda = 353$ нм в раствор тирозина на второй день после обработки излучением плазмы в течение 20 мин вводили кристаллический NaOH до получения pH 12. Пик 353 нм сдвигается до $\lambda =$

$\lambda = 425$ нм (рис. 4, кривая 3). Известно, что так меняется пик 3-нитротирозина при переходе из кислой среды в щелочную [7]. Это позволяет утверждать, что под действием импульсного излучения горячей плазмы происходит нитрование, и одним из продуктов нитрования является 3-нитротирозин.

Обработка холодной плазмой коронного разряда

При обработке пробы тирозина холодной плазмой коронного разряда согласно схеме на рис. 2 значение pH раствора не меняется. Спектр поглощения раствора тирозина сразу после обработки холодной плазмой коронного электрического разряда представлен на рис. 5. В этом случае линия поглощения, характерная для тирозина (274 нм) уменьшается и со временем обработки исчезает. Вид спектра обработанного холодной плазмой раствора не меняется в течение нескольких дней. Это означает, что все активные продукты расходуются сразу при обработке излучением.

Окисление радикалами HO_2^{\cdot}

Проанализируем полученные результаты. Основными окислителями, образующимися под действием излучения горячей плазмы в водном растворе, являются радикалы HO_2^{\cdot} [3]. Эти радикалы намного менее активны, чем радикалы OH^{\cdot} , образующиеся при коронном разряде [12]. При взаимодействии радикалов HO_2^{\cdot} и OH^{\cdot} с органическими веществами в первую очередь происхо-

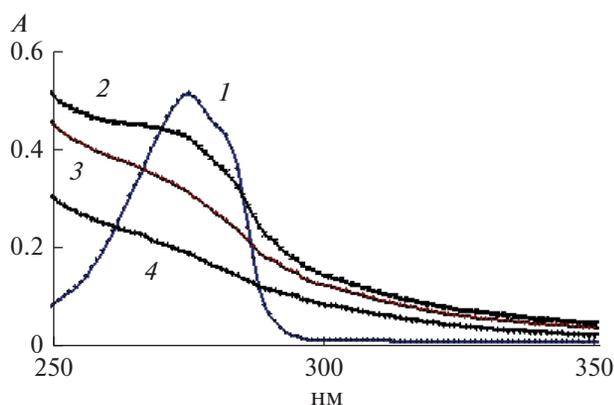
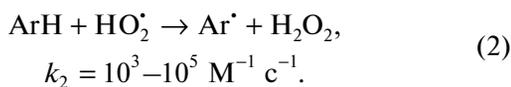
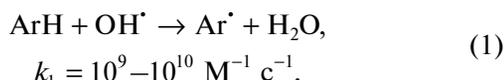


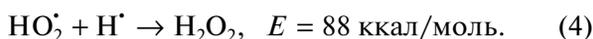
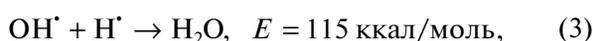
Рис. 5. Спектр поглощения раствора тирозина (1 – исходного) и после обработки холодной плазмой коронного электрического разряда в течение времени: 20 (2), 30 (3) и 40 мин (4).

дит отрыв атома водорода, если он энергетически возможен.

В случае окисления ароматического кольца начальную стадию реакции можно записать в виде:



Константы скорости реакций из справочника [13]. В реакции отрыва атома водорода от ароматического кольца (реакции (1), (2)) выделяется энергия, равная энергии связи образующейся молекулы:



Энергии связи из справочника [14]. Энергия, высвобождающаяся в реакциях (3) и (4) используется для отрыва атома водорода от молекулы. Если энергии недостаточно, то отрыв атома водорода в реакциях (1) и (2) невозможен. Энергия отрыва атома водорода для ароматического кольца составляет 89 ккал/моль [14]. Отсюда следует, что ароматическое кольцо может окисляться радикалами OH^\bullet , и не может окисляться радикалами HO_2^\bullet . Рисунки 3, 4 и 5 подтверждают этот вывод.

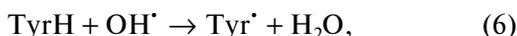
Механизм нитрования

Процесс нитрования ароматического кольца тирозина можно записать через начальное и конечное состояние:



Энергия связи атома водорода в ароматическом кольце тирозина ~ 89 ккал/моль, энергия связи группы NO_2^\bullet , присоединившейся на место атома водорода, ~ 19 ккал/моль. Поэтому реакция нитрования тирозина экзотермическая, выделяется энергия ~ 70 ккал/моль [14]. Энергетически наиболее вероятно образование 3-нитротирозина [7, 8]. В литературе обсуждаются два возможных механизма реакции: радикальный и через образование иона нитрония NO_2^+ [11].

Радикальный механизм возможен при распаде пероксиазотистой кислоты на радикалы OH^\bullet и NO_2^\bullet . Радикал тирозина образуется при взаимодействии молекулы тирозина с гидроксильным радикалом, после чего на это место присоединяется радикал NO_2^\bullet .



В принципе, такой механизм возможен, так как оба радикала образуются в одном месте и при распаде одной молекулы пероксиазотистой кислоты.

Альтернативный канал связан с образованием иона нитрония NO_2^+ . Ион нитрония образуется в кислой среде при наличии кислотных остатков азотной или азотистой кислоты [11]. Выход иона нитрония увеличивается при наличии в растворе серной кислоты. Процесс можно представить следующим образом.



Далее образуется переходное состояние



При распаде переходного состояния выделяется энергия и образуется конечный продукт нитрования.



Образование переходного состояния — медленная стадия. Согласно экспериментальным данным, когда 3-нитротирозин появляется на второй день после обработки, она может продолжаться 2–3 дня.

Если щелочь вводилась сразу после обработки, никаких изменений в спектре поглощения раствора через 2 дня не наблюдалось. Пик 3-нитротирозина не появлялся. Отсюда можно сделать два вывода. Ион нитрония не образуется в щелочной среде, поэтому механизм нитрования через ион нитрония может иметь место. В щелочной среде время жизни пероксинитрита больше, чем пероксиазотистой кислоты в кислой среде. Поэтому продукты его распада; радикалы OH^\bullet и NO_2^\bullet должны образовываться. Однако продукт нитрования после добавления щелочи сразу после обработки не появляется. Значит, радикальный механизм нитрования в изучаемом процессе не имеет места.

ВЫВОДЫ

Основным механизмом воздействия импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда на раствор тирозина является нитрование.

Связано это с тем, что радикалы HO_2^\bullet обладают малой активностью и не могут инициировать окисление тирозина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., et al.* (41 authors) // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. 053002 (59 p).
2. *Piskarev I.M.* // *Plasma Chem. & Plasma Process.* 2021. V. 41(5). P. 1347.
3. *Piskarev I.M., Ivanova I.P.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. 28. 085008 (10 p).
4. *Пискарев И.М.* // *Химия высоких энергий.* 2021. Т. 55(2). 145.
5. *Warren J.J., Winker J.R., Gray H.B.* // *FEBS Lett.* 2012. V. 586. № 2. P. 596.
6. *Antosiewicz J.M., Shugar D.* // *Biophys. Rev.* 2016. V. 8. P. 163.
7. *De Filippis V., Frasson R., Fontana A.* // *Protein Science.* 2006. V. 15. P. 976.
8. *Goppi A., Anushree and Devoraju KS.* // *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 2014. V. 5(1). P. 269.
9. *De Felippis M.R., Murthy C.P., Broitman F. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 3416.
10. *Song Q.-H., Guo Q.-X., Yao S.-D., Liu N.-Y.* // *Res. Chem. Intermed.* 2002. V. 28(4). P. 329.
11. *Bartasaghi S., Radi R.* // *Redox Biology.* 2018. V. 14. P. 618.
12. *Piskarev I.M.* // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2021. V. 41. P. 1415.
13. *Handbook of Chemistry and Physics, Haynes William M.* Editor-in-Chief. CRC Press. 97 Edition. 2016–2017 Years.
14. *Luo Yu-Ran,* 2003. *Handbook of bond dissociation energies. Organic compound.* CRC Press. Boca Raton, London, New York, Washington.

УДК 544.54:547.565.2

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОАМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПЕРОКСИДНЫХ И АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2022 г. Г. А. Ксендзова^а, *, Н. И. Островская^а, В. Л. Сорокин^б, **О. И. Шадыро^{а, б}**^аНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Беларусь^бБелорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: ksja-bn@tut.by

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Изучено влияние циклоаминометильных производных 4-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензола, 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензола и 4,6-ди-*трет*-бутил-1,3-дигидроксибензола с различной величиной цикла бокового заместителя на образование продуктов радиолиза *n*-гексана в присутствии и в отсутствие кислорода. Показано, что с увеличением размера цикла в боковом заместителе увеличивается активность производных пространственно-затрудненных дифенолов в отношении алкильных радикалов, при этом активность в отношении пероксидных радикалов остается на одном уровне.

Ключевые слова: антирадикальная активность, основания Манниха, пространственно-затрудненные дигидроксибензолы

DOI: 10.31857/S0023119322050084

ВВЕДЕНИЕ

Изучению влияния структурных особенностей пространственно экранированных дифенолов на их реакционную способность по отношению к кислород- и углеродцентрированным органическим радикалам посвящено немало работ [1–9]. Данная тематика актуальна с целью разработки новых эффективных и безопасных регуляторов свободнорадикальной деструкции полимерных материалов и биообъектов. Основания Манниха фенольного типа, содержащие циклоаминометильные заместители, характеризуются как соединения с широким спектром фармакологического и антиоксидантного действия [10].

Интерес к циклоаминометильным производным пространственно-затрудненных дигидроксибензолов обусловлен также тем, что они являются лигандами для биоактивных комплексов Mn(II), Cu(II), Zn(II) и Ni(II), проявляющих высокую антибактериальную и антифунгальную активности [11–16]. Фармакологическая активность и другие практически полезные свойства соединений могут быть связаны с их способностью регулировать свободнорадикальные реакции, это послужило для нас мотивацией провести

исследование реакционной способности циклоаминометильных производных дифенолов по отношению к органическим радикалам различного типа. Представлялось интересным оценить вклад циклоаминометильного заместителя с различной величиной циклического фрагмента в антиоксидантную и антирадикальную активность производных 1,3- и 1,2-дифенолов. С этой целью были использованы модельные системы, основанные на радиолизе *n*-гексана в присутствии и в отсутствие кислорода, позволяющие оценить влияние исследованных соединений на процессы, протекающие с участием пероксидных и алкильных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *n*-додекан, 2-гексанол, 3-гексанол, 2-гексанон, 3-гексанон фирмы “Sigma-Aldrich” без предварительной очистки. В качестве соединений сравнения использовали исследованные ранее в подобной модельной системе вещества I, V, IX, XIII [1–7]. Соединения I и XIII от “Sigma-Aldrich” дополнительно очищали возгонкой. Дифенолы V и IX получены алкилированием пирокатехина и резорцина *трет*-бутило-

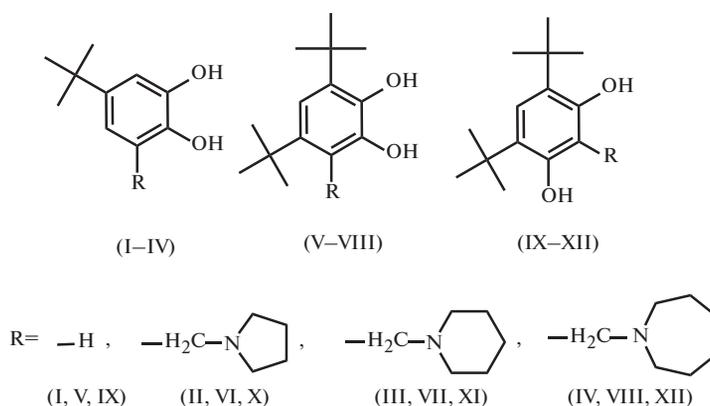


Рис. 1. Структурные формулы пространственно экранированных дифенолов (I, V, IX) и их циклоаминометильных производных (II–IV, VI–VIII, X–XII), исследованных в работе.

вым спиртом в присутствии серной кислоты согласно [4, 2]. Циклоаминометильные производные пространственно-затрудненных дифенолов II–IV, VII, X–XII (рис. 1) синтезированы в соответствии со стандартной процедурой Манниха из параформа, соответствующих дифенолов и циклоалифатических аминов в этаноле либо уксусной кислоте по методикам, описанным ранее в работах [4, 15, 16]. Чистота использованных в работе веществ составляла не менее 97%.

Вещества VI и VIII были получены по методу, аналогичному методу синтеза соединения VII [4]. Спектры ЯМР ^1H веществ в CDCl_3 были сняты на спектрометре Bruker ARX-400 с рабочей частотой 400 МГц. Химические сдвиги (δ , м.д.) приведены относительно сигнала тетраметилсилана. Масс-спектры были получены на спектрометре Shimadzu QP-5000 с использованием техники прямого ввода образцов в ионный источник при температуре источника 200°C и энергии ионизации 70 эВ.

N-(2,3-дигидрокси-4,6-ди-*tert*-бутилбензил)-пирролидин (VI). Выход 11%. Т. пл. 130°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.82 с (1H, CH_{Ar}), 4.23 с (2H, CH_2), 2.64–3.00 м (4H, 2CH_2), 1.94 уш с (4H, 2CH_2), 1.46 с (9H, 3CH_3), 1.42 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 305 (51) $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$.

N-(2,3-дигидрокси-4,6-ди-*tert*-бутилбензил)-гексаметиленмин (VIII). Выход 25%. Т. пл. 136°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.81 с (1H, CH_{Ar}), 4.16 с (2H, CH_2), 3.20 м (2H, $\text{N}(\text{CH}_2)$), 2.52 м (2H, $\text{N}(\text{CH}_2)$), 1.78 уш с (8H, $(\text{CH}_2)_4$), 1.46 с (9H, 3CH_3), 1.40 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 333 (29) $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_2$.

Для радиационно-химических испытаний использовали 1×10^{-3} М растворы исследуемых соединений в 97%-ном *n*-гексане (“Sigma-Aldrich”). Для приготовления деаэрированных образцов точные навески исследуемых соединений поме-

щали в пикнометры объемом 10 мл, заливали растворителем, предварительно продутом аргоном высокой чистоты (99.9%) в течение 1 ч, и перемешивали. Далее исследуемые растворы насыщали аргоном еще в течение 30 мин, объем доводили до метки деаэрированным растворителем, раствор разливали в предварительно продутые аргоном ампулы и запаивали.

Растворы облучали в герметичных стеклянных ампулах на установке МРХ- γ -25М с источником ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы составляла 0.40 ± 0.02 Гр/с. Интервал используемых поглощенных доз 0.24–2.40 кГр.

Анализ продуктов свободнорадикального окисления *n*-гексана (гексан-2-ол, гексан-3-ол, гексан-2-он, гексан-3-он) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке StabilWax-DA на хроматографе GC-17AAF/APC (“Shimadzu”) с пламенно-ионизационным детектором, условия анализа подробно описаны ранее [1, 2].

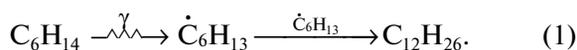
Анализ продуктов рекомбинации радикалов *n*-гексана (4,5-диэтилоктан, 5-метил-6-этилнонан, 5,6-диметилдекан) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке DB-5 на хроматографе GC-17AAF/APC (“Shimadzu”) с пламенно-ионизационным детектором согласно [1, 2].

Радиационно-химические выходы (G , молекула/100 эВ) образования продуктов радиолитического распада *n*-гексана рассчитывали на линейных участках зависимостей их концентрации от поглощенной дозы методом наименьших квадратов. Для расчета величин радиационно-химических выходов использовали результаты трех независимых экспериментов. Ошибка определения выхода не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью исследования реакционной способности циклоаминометильных производных дифенолов по отношению к алкильным и пероксидным радикалам было изучено их влияние на выходы молекулярных продуктов радиолитического окисления *n*-гексана в присутствии и в отсутствие кислорода.

Удобной модельной системой для изучения способности соединений взаимодействовать с алкильными радикалами является радиолитический деаэрированный гексан, в ходе которого образуются гексильные радикалы, которые рекомбинируют друг с другом, в результате чего возникают додеканы различного строения [17–19].



Следовательно, определяя суммарный выход додеканов в присутствии добавок, можно оценить реакционную способность последних по отношению к алкильным радикалам.

При γ -облучении *n*-гексана в присутствии O_2 додеканы не образуются, так как кислород является эффективным акцептором алкильных радикалов, в результате чего возникают пероксидные (ROO^\cdot) радикалы. Из последних, в свою очередь, в результате дальнейших превращений образуются соответствующие спирты и кетоны. При радиолитическом окислении *n*-гексана в присутствии O_2 в качестве ос-

Таблица 1. Влияние циклоаминометильных производных дифенолов на радиационно-химические выходы продуктов радиолитического окисления *n*-гексана в присутствии кислорода и в деаэрированных растворах

Тестируемое соединение	Радиационно-химический выход (G), молекула/100 эВ	
	$\Sigma G(\text{кетонов, спиртов})$	$\Sigma G(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$
Без добавок	2.45 ± 0.19	0.81 ± 0.06
I	1.77 ± 0.12	0.10 ± 0.01
II	1.16 ± 0.11	0.34 ± 0.02
III	1.19 ± 0.09	0.25 ± 0.01
IV	1.18 ± 0.11	0.21 ± 0.02
V	1.74 ± 0.13	0.11 ± 0.01
VI	1.16 ± 0.08	0.54 ± 0.04
VII	1.26 ± 0.10	0.46 ± 0.02
VIII	1.16 ± 0.10	0.36 ± 0.03
IX	0.67 ± 0.04	0.27 ± 0.02
X	1.15 ± 0.08	0.20 ± 0.01
XI	1.01 ± 0.09	0.17 ± 0.01
XII	1.16 ± 0.08	0.14 ± 0.01
XIII	1.07 ± 0.09	0.62 ± 0.05

новных продуктов образуются гексанолы и гексаноны [17, 18, 20] по схеме:



Суммарный выход гексанолов и гексанонов в присутствии различных добавок является показателем их антиоксидантной активности и, следовательно, эффективности их взаимодействия с ROO^\cdot -радикалами. В табл. 1 приведены суммарные выходы гексанолов и гексанонов, образующихся при радиолитическом окислении *n*-гексана в присутствии кислорода воздуха, а также суммарные выходы додеканов, образующихся при радиолитическом окислении деаэрированного *n*-гексана за счет рекомбинации C_2 - и C_3 -радикалов *n*-гексана, в присутствии и в отсутствие тестируемых производных дифенолов.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, в присутствии циклоаминометильных производных дифенолов II–IV, VI–VIII, X–XII наблюдается двукратное снижение выходов продуктов радиационно-индуцированного окисления *n*-гексана. Эти соединения не уступают хорошо известному и применяемому на практике антиоксиданту ионолу, исследованному ранее в аналогичных модельных системах [1–4]. При этом введение циклоаминометильного фрагмента в структуру производных 1,2-дигидроксибензола (I и V) приводит к повы-

шению антиоксидантной активности, а в структуру 1,3-дигидроксибензола (IX), напротив, к понижению, в сравнении с исходными дифенолами.

Аминометильный заместитель и фенольная группа, находящаяся в *орто*-положении, в апротонных растворителях образуют прочную водородную связь типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ (рис. 2) и, как результат, устойчивое шестичленное состояние [21], что подтверждается многочисленными исследованиями с привлечением ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [22–24].

Фенольная группа, задействованная в образовании водородных связей, не может быть донором атома водорода, зато являющаяся “свободной” вторая фенольная группа эффективно проявляет себя в нейтрализации пероксидных радикалов, что и можно увидеть на примере подавления процесса радиационно-химического окисления *n*-гексана соединениями II–IV и VI–VIII.

Резорцин IX “работает” как антиоксидант с двумя активными фенольными группами, так как внутримолекулярная водородная связь в этой молекуле отсутствует. Введение в положение 2 со-

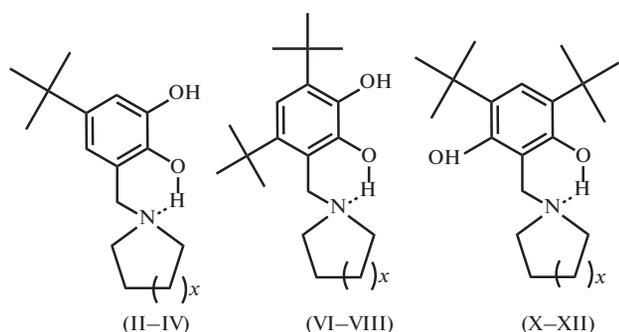


Рис. 2. Внутримолекулярные водородные связи в структурах циклоаминометильных производных дифенолов, исследованных в работе.

единения IX циклоаминометильного заместителя (X–XII) приводит к снижению антиоксидантной активности, предположительно за счет “выключения” одной из фенольных групп, вовлеченной в образование сильной внутримолекулярной водородной связи (рис. 2).

Величина циклоаминометильного фрагмента в 3-м положении 1,2-дигидроксибензолов и во 2-м положении 1,3-дигидроксибензолов не влияет на антиоксидантные свойства соединений II–IV, VI–VIII и X–XII.

При радиолитическом деаэрировании *n*-гексана в присутствии веществ I–V, VIII–XII суммарные радиационно-химические выходы продуктов рекомбинации гексильных радикалов значительно снижаются, что свидетельствует о высокой реакционной способности тестируемых веществ по отношению к указанному типу радикалов. При этом циклоаминометильные производные 1,2-дигидроксибензолов были менее реакционноспособны по отношению к гексильным радикалам по сравнению с исходными пирокатехинами I и V, а соединения X–XII превосходили по активности исходный резорцин IX.

В данном виде активности имеется корреляция с размером цикла. Так, с увеличением размера цикла фрагмента в боковом заместителе незначительно увеличивалась активность соединений в отношении гексильных радикалов: II < III < IV; VI < VII < VIII; X < XI < XII. Это свидетельствует о важной роли стерического фактора в антирадикальной активности циклоаминометильных производных дифенолов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о высокой активности циклоаминометильных производных пространственно-затрудненных 1,3- и 1,2-дигидроксибензолов по отношению к пероксидным и алкильным радикалам. Размер цикла фрагмента в боковом заместителе влияет на ак-

тивность пространственно-затрудненных 1,3- и 1,2-дигидроксибензолов в отношении алкильных радикалов (с увеличением размера цикла фрагмента в боковом заместителе увеличивается активность соединений в отношении гексильных радикалов) и не влияет на их способность взаимодействовать с пероксидными радикалами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Результаты работы частично получены в рамках выполнения ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия” (задание № 2.2.01.05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shadyro O.I., Edimecheva I.P., Glushonok G.K., Ostrovskaya N.I., Polozov G.I., Murase H., Kagiya T. // Free Rad. Res. 2003. V. 37. № 10. P. 1087.
2. Edimecheva I.P., Ostrovskaya N.I., Polozov G.I., Shadyro O.I. // Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 4. С. 632.
3. Шадыро О.И., Сосновская А.А., Edimecheva I.P., Ostrovskaya N.I., Казем К.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 112.
4. Масловская Л.А., Петрикевич Д.К., Тимощук В.А., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1893.
5. Масловская Л.А., Тимощук В.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 6. С. 417.
6. Масловская Л.А., Поляков Ю.С., Савченко А.И. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 247.
7. Масловская Л.А., Савченко А.И. // Журнал общей химии. 2003. Т. 73. № 3. С. 422.
8. Ксендзова Г.А., Ostrovskaya N.I., Семенкова Г.Н., Сорокин В.Л., Шишканова П.А., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 357.
9. Масловская Л.А., Петрикевич Д.К., Тимощук В.А., Шадыро О.И. // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. № 11. С. 1899.
10. Roman G. // Eur. J. Medicinal Chem. 2015. V. 89. P. 743.
11. Loginova N.V., Ksendzova G.A., Osipovich N.P., Koval'chuk-Rabchinskaya T.V., Faletrov Y.V., Gvozdev M.Y., Polozov G.I. // Advances in Medicine and Biology / Ed. by Berhardt L.V. New York: Nova Science Publishers. 2019. V. 151. P. 1.
12. Loginova N.V., Harbatsevich H.I., Kovalchuk T.V., Osipovich N.P., Halauko Y.S., Faletrov Y.V., Gres A.T. // Antibacterials: Synthesis, Properties and Biological Activities / Ed. by Collins E. New York: Nova Science Publishers. 2017. P. 143.
13. Harbatsevich H.I., Loginova N.V., Nabebina K.A., Stakhevich S.I., Slabko I.N., Osipovich N.P., Ksendzova G.A., Azarko I.I. // RAD J. 2017. V. 2. № 2. P. 129.
14. Petrasheuskaya T.V., Kaval'chuk T.V., Loginova N.V., Harbatsevich H.I., Osipovich N.P., Faletrov Y.A. // Advancing coordination, bioinorganic and applied inorganic chemistry. 2015. V. 12. P. 126.

15. *Loginova N.V., Gres A.T., Polozov G.I., Koval'chuk T.V., Osipovich N.P., Zheldakova R.A., Faletrov Y.V., Strakha I.S.* // Polyhedron. 2013. V. 57. P. 39.
16. *Loginova N.V., Polozov G.I., Koval'chuk T.V., Osipovich N.P., Faletrov Y.V., Gres A.T., Zheldakova R.A., Shadyro O.I.* // Benzene and its Derivatives / Ed. by Tranfo G. New York: Nova Science Publishers. 2012. P. 23.
17. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Т.2. М.: Наука, 1986.
18. *Сараева В.В.* Радиолит углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
19. *Gäumann T., Hoigne I.* Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. London: Academic Press, 1968.
20. *Kunjappu I.T., Rao K.N.* // Radiat. Phys. Chem. 1979. № 13. P. 97.
21. *Dank C., Kirchknopf B., Mastalir M., Kählig H., Felsing-er S., Roller A., Arion V.B., Gstach H.* // Molecules. 2015. V. 20. № 1. P. 1686.
22. *Koll A., Melikova S.M., Karpfen A., Wolschann P.* // J. Mol. Struct 2001. V. 559. № 1–3. P. 127.
23. *Koll A., Wolschann P.* // Monatsh. Chem. 1999. V. 130. P. 983.
24. *Ansari S., Robien W., Schelderer M., Wolschann P.* // Monatsh. Chem. 1989. V. 120. P. 1003.

УДК 539.196

РЕЗОНАНСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПО МЕХАНИЗМУ МЕЖОБОЛОЧЕЧНОГО РЕЗОНАНСА

© 2022 г. Е. Е. Цеплин^а *, С. Н. Цеплина^а, В. Г. Лукин^а, О. Г. Хвостенко^а^аИнститут физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*E-mail: tzeplin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Получен масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов 1Н-1,2,4-триазола. Обнаружена корреляция пиков кривых эффективного выхода отрицательных ионов в области энергий электронов 5–12 эВ с энергиями синглетных переходов молекулы 1Н-1,2,4-триазола. На основе этой корреляции проведено отнесение наблюдаемых резонансных состояний отрицательных молекулярных ионов к межоболочечным резонансам.

Ключевые слова: отрицательные ионы, резонансный захват электронов, межоболочечные резонансы, 1Н-1,2,4-триазол

DOI: 10.31857/S0023119322050163

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно несколько механизмов газофазных процессов резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ), которые сопровождаются образованием временно-живущих отрицательных молекулярных ионов, нестабильных относительно выброса добавочного электрона и диссоциации. Механизмы РЗЭ включают в себя одночастичные резонансы (резонансы формы и колебательно-возбужденные фешбаховские), а также резонансы, сопровождающиеся электронным возбуждением образующегося молекулярного иона (электронно-возбужденные фешбаховские и межоболочечные) [1–6]. Среди электронно-возбужденных резонансов наиболее известны электронно-возбужденные фешбаховские, при образовании которых захваченный электрон и “собственный” возбужденный электрон молекулы располагаются на одной и той же вакантной молекулярной орбитали (ВМО) [7]. Межоболочечные резонансы (МР) стали известны относительно недавно. Впервые они были обнаружены в гелии [8], затем в CS₂ [9] и позже – в ряде органических соединений [4, 10–12]. В случае МР дополнительный электрон захватывается на высоколежащую квазиридберговскую молекулярную орбиталь (МО), образованную диполем возбужденной молекулы, а его материнским состоянием, как правило, является соответствующее синглетно-возбужденное состояние. Энергии МР лежат в области

энергии электронного возбуждения молекулы и коррелируют с энергиями соответствующих электронно-возбужденных синглетных состояний нейтральной молекулы. Поскольку захват добавочного электрона в МР происходит на высоколежащую квазиридберговскую МО, захваченный электрон слабо связан с ядром, и поэтому энергия МР будет близка к энергии материнского синглета (меньше на величину сродства к электрону материнской молекулы, находящейся в данном синглетном электронно-возбужденном состоянии).

В настоящей работе обнаружена корреляция пиков кривых эффективного выхода (КЭВ) отрицательных ионов (ОИ) с энергиями синглетных переходов молекулы для 1Н-1,2,4-триазола. Эта корреляция позволила отнести наблюдаемые резонансные состояния отрицательных молекулярных ионов в области энергий электронов 5–12 эВ к межоболочечным резонансам, а также определить их электронные конфигурации.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектр отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МСОИ РЗЭ) 1Н-1,2,4-триазола (Chemical Line, 99%) записан на статическом масс-спектрометре МИ-1201В, модифицированном для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами [13]. Схема масс-спектрометра и

Таблица 1. Расчет электронного спектра 1H-1,2,4-триазола методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p)

S	№№ ЗМО–ВМО	ЗМО–ВМО	$E^{\text{рас}}$, эВ	f
$S_1(A'')$	17 → 19	$n_{N3}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	6.14	0.0051
$S_2(A'')$	18 → 20	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	6.64	0.0030
$S_3(A')$	17 → 20	$n_{N3}(a') \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	6.95	0.0156
$S_4(A')$	18 → 19	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	7.02	0.0980
$S_5(A'')$	17 → 21	$n_{N3}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.26	0.0015
$S_6(A')$	16 → 19	$n_{N1}(a'') \rightarrow \pi_{(C=N)3}^*$	7.35	0.0426
$S_7(A'')$	16 → 20	$n_{N1}(a'') \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	7.44	0
$S_8(A'')$	15 → 19	$n_{N2}(a') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.60	0.0022
$S_9(A'')$	18 → 23	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{23}^{*a}$	7.71	0.0053
$S_{10}(A'')$	18 → 22	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{22}^*$	7.74	0.0119
$S_{11}(A')$	18 → 21	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	7.91	0.1105
$S_{21}(A')$	16 → 21	$n_{N1}(a'') \rightarrow \pi_{(C=N)4}^*$	8.74	0.0343
$S_{32}(A')$	18 → 28	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{28}^*$	9.59	0.2199
$S_{38}(A')$	18 → 29	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow R_{29}^*$	10.27	0.0401
$S_{46}(A')$	14 → 20	$\sigma_{(C-H)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$	10.94	0.0914

S – номера возбужденных синглетных состояний с указанием их симметрии (C_S); №№ – номера пары ЗМО–ВМО участвующей в электронном переходе с наибольшим вкладом; ЗМО–ВМО – тип МО; $E^{\text{рас}}$ – расчетные вертикальные энергии переходов; f – сила осциллятора. ^a R_{23}^* – диффузная вакантная молекулярная орбиталь № 23 ридберговского типа.

условия проведения эксперимента были подробно описаны ранее [14, 15]. Расчет электронного спектра выполнен методом TDDFT на основе функционала B3LYP [16, 17] с базисным набором

6-311+G(d,p) [18] для 80 возбужденных синглетных состояний с использованием пакета программ Gaussian 09 [19].

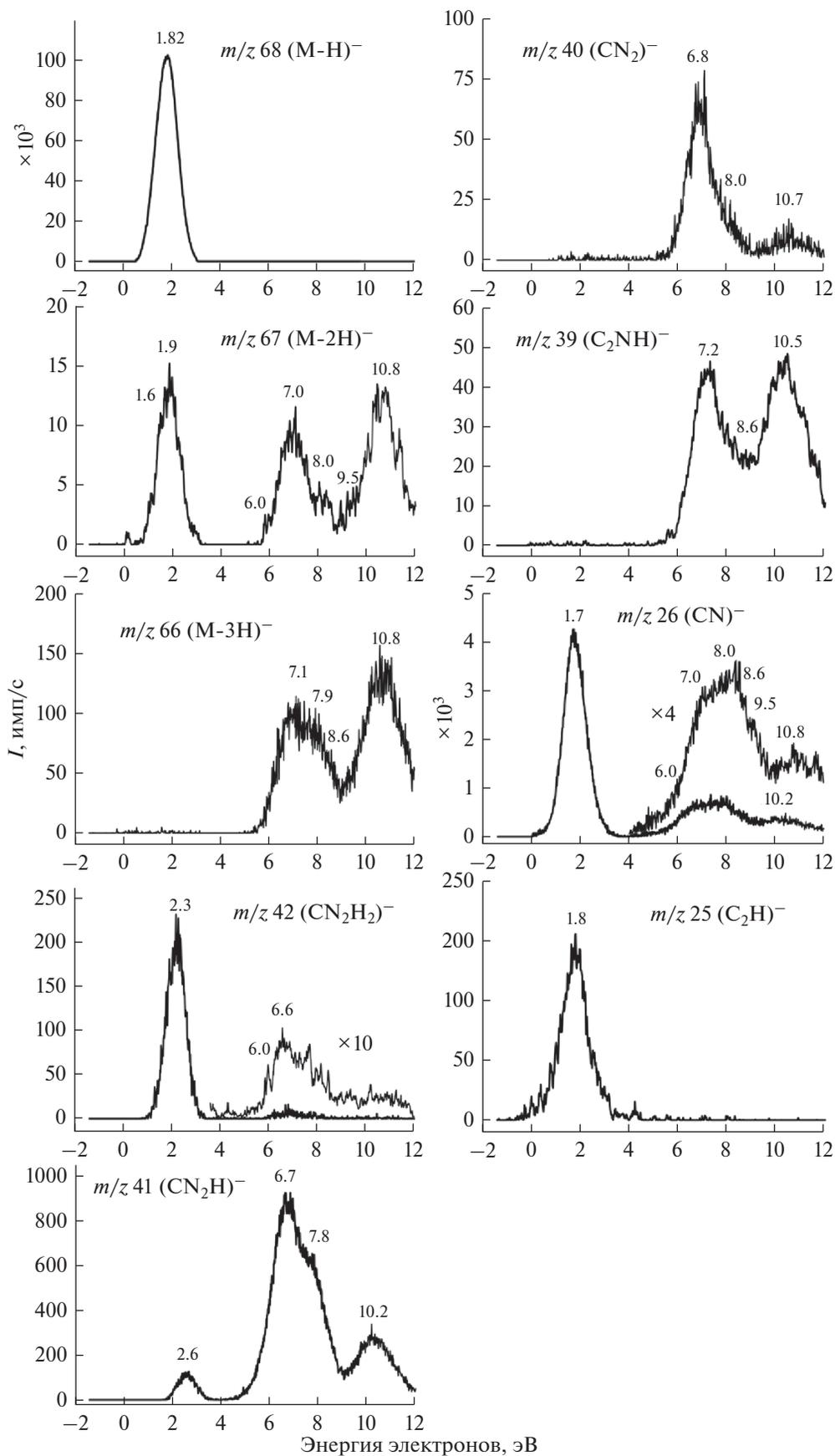
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным область синглетного поглощения 1H-1,2,4-триазола в растворах начинается при высоких энергиях: больших, чем 5.77 эВ (215 нм) [20, 21]. Это подтверждается и спектром вакуумного поглощения в газовой фазе 1-метил-1,2,4-триазола [22], соединения, близкого по строению к 1H-1,2,4-триазолу. Этот диапазон поглощения лежит за пределами регистрации классической УФ спектроскопии поглощения, поэтому энергии синглетных переходов в настоящей работе были рассчитаны методом TDDFT с функционалом B3LYP, который показал хорошее воспроизведение спектров поглощения различных молекулярных систем [23–29]. Согласно данным расчета TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p), первый синглетный переход 1H-1,2,4-триазола обладает энергией 6.14 эВ (табл. 1). Поскольку переход был рассчитан для свободной молекулы, без учета среды, он соответствует первому синглетному переходу изученной молекулы в газовой фазе, что существенно, поскольку процесс резонансного захвата, с которым в настоящей работе сопоставляется электронное возбуждение материнской молекулы, происходит в газовой фазе.

Кривые эффективного выхода отрицательных фрагментарных ионов из МСОИ 1H-1,2,4-триазола, полученного в настоящей работе, представлены на рис. 1. Пики этих кривых, по их положению на шкале энергии, можно разделить на две группы. Первая группа расположена при энергии электронов 0–4 эВ, вторая – при 5–12 эВ. В диапазоне энергий 5–12 эВ по максимумам КЭВ можно выделить восемь резонансных состояний (табл. 2). Первый из них расположен в области энергий 6.6–6.8 эВ (6.6 эВ – m/z 42; 6.7 эВ – m/z 41; 6.8 эВ – m/z 40). Его энергия находится в области электронного возбуждения молекулы во второе синглетное состояние S_2 – 6.64 эВ (табл. 1, рис. 2). На этом основании резонанс при 6.6–6.8 эВ можно отнести к межоболочечному резонансу, для

которого синглет S_2 ($\pi_{(C=N)2} \rightarrow \sigma_{(N-H)2}^*$) является материнским, и захват налетающего электрона происходит на высоколежащую квазиридберговскую ВМО (QR^*). Этот резонанс продуцирует молекулярные ионы с электронной конфигурацией

$(\pi_{(C=N)2})^1 (\sigma_{(N-H)2}^*)^1 (QR^*)^1$ и его можно обозначить как $MP(S_2)$ (табл. 2). “Плечо” на низкоэнергетической стороне, соответствующей КЭВ ионов m/z 67, 42, 26, расположенное при энергии 6.0 эВ, свидетельствует о наличии еще одного миниму-



← **Рис. 1.** Кривые эффективного выхода отрицательных ионов масс-спектра резонансного захвата электронов 1Н-1,2,4-триазола; m/z – массовое число, I – интенсивность отрицательных ионов, $(\text{CN}_2\text{H})^-$ – структура фрагментарного иона. При проведении эксперимента температура стенок камеры ионизации составляла $(63.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, температура штока ввода пробы – $(45.30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, распределение электронного пучка по энергии, оцененное по кривым эффективного выхода ионов SF_6^- при нулевой энергии, составляло 0.3–0.4 эВ (ширина пика на полувысоте).

ма КЭВ, плохо разрешенного по энергии. Это “плечо” расположено в области энергий, соответствующей первому возбужденному синглетному состоянию S_1 ($n_{\text{N}_3}(\text{a}') \rightarrow \pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*$) – 6.14 эВ. Соответственно, указанный резонанс при 6.0 эВ можно отнести к $\text{MP}(S_1)$ с электронной конфигурацией молекулярного иона $(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$. Максимум следующего пика КЭВ ионов m/z 67, 26, 66 и 39 находится в области энергий

7.0–7.2 эВ (7.0 эВ – m/z 67, 26; 7.1 эВ – m/z 66; 7.2 эВ – m/z 39). В энергетической области этого резонанса имеются два синглетных перехода: S_3 – 6.95 эВ и S_4 – 7.02 эВ (табл. 1). Но поскольку сродство к электрону возбужденного состояния S_3 будет отрицательным, а сила осциллятора перехода S_4 в 6 раз больше, чем S_3 , эти факторы позволяют отнести резонанс в области 7.0–7.2 эВ к $\text{MP}(S_4)$ с электронной конфигурацией соответствующего

Таблица 2. Отнесение резонансных состояний отрицательного молекулярного иона 1Н-1,2,4-триазола

РС	E , эВ	Электронная конфигурация	EA_V , эВ	$m/z(I)$
$\text{MP}(S_1)$	6.0	$(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$ ^a	0.14	67(2.4), 42(6), 26(390)
$\text{MP}(S_2)$	6.6–6.8	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\sigma_{(\text{N}-\text{H})_2}^*)^1 (QR^*)^1$	0.04	42(9), 41(890), 40(70),
$\text{MP}(S_4)^6$	7.0–7.2	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$	0.02	67(10), 66(100), 39(44), 26(710)
$\text{MP}(S_{11})^6$	7.8–8.0	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_4}^*)^1 (QR^*)^1$	0.11	67(5), 66(90), 41(600), 40(12), 26(760)
$\text{MP}(S_{21})^6$	8.6	$(n_{\text{N}_1}(\text{a}''))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_4}^*)^1 (QR^*)^1$	0.14	66(55), 39(22), 26(450)
$\text{MP}(S_{32})^6$	9.5	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (R_{28}^*)^1 (QR^*)^1$	0.09	67(4), 26(360)
$\text{MP}(S_{38})^6$	10.2–10.5	$(\pi_{(\text{C}=\text{N})_2})^1 (R_{29}^*)^1 (QR^*)^1$	0.07	41(300), 39(48), 26(370)
$\text{MP}(S_{46})^6$	10.8	$(\sigma_{(\text{C}-\text{H})_2})^1 (\sigma_{(\text{N}-\text{H})_2}^*)^1 (QR^*)^1$	0.14	67(13), 66(130), 40(10), 26(360)

РС – тип резонансного состояния, в скобках указано материнское состояние резонанса; E – энергия резонанса; EA_V – вертикальное сродство к электрону соответствующего материнского состояния; $m/z(I)$ – массовое число аниона на кривой которого регистрируется резонанс, в скобках указана интенсивность пика (имп/с), соответствующего этому резонансу.

^a $(n_{\text{N}_3}(\text{a}'))^1 (\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*)^1 (QR^*)^1$ – данное обозначение электронной конфигурации ОИ показывает, что один электрон расположен на ЗМО молекулы $n_{\text{N}_3}(\text{a}')$, один электрон на ВМО молекулы $\pi_{(\text{C}=\text{N})_3}^*$ и один на высоколежащей диффузной квазиридберговской ВМО QR^* ; остальные ЗМО молекулы полностью заняты электронами, а ВМО – свободны.

⁶ В качестве материнского состояния указано близкое по энергии синглетное состояние с наибольшей силой осциллятора, имеющее положительное электронное сродство к рассматриваемому резонансу.

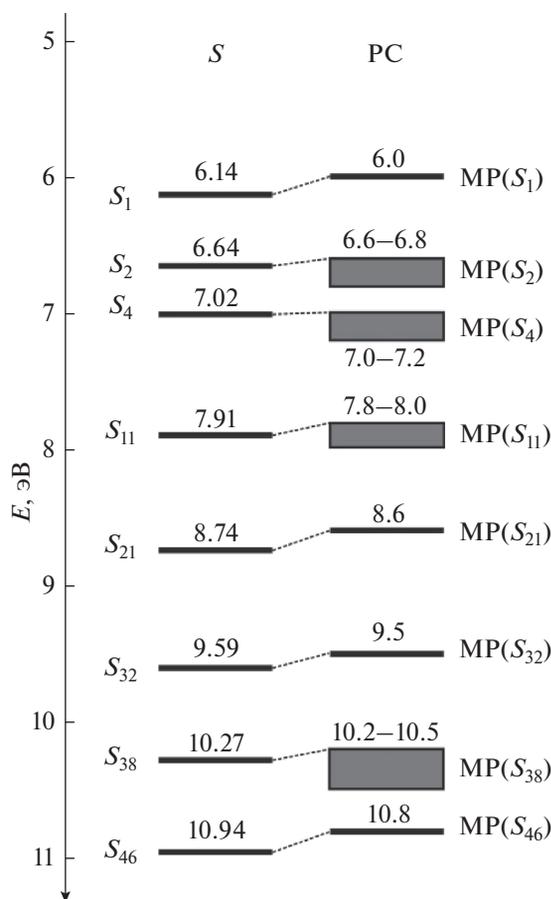


Рис. 2. Корреляционная диаграмма энергий возбужденных синглетных состояний молекулы 1H-1,2,4-триазола (S), рассчитанных методом TDDFT/6-311+G(d,p), и энергий резонансных состояний отрицательного молекулярного иона 1H-1,2,4-триазола (PC).

молекулярного иона $(\pi_{(C=N)_2})^1(\pi_{(C=N)_3}^*)^1(QR^*)^1$. По аналогичному принципу проведено отнесение остальных зарегистрированных в этой энергетической области резонансных состояний при энергиях 7.8–8.0, 8.6, 9.5, 10.2–10.5 и 10.8 эВ (рис. 2, табл. 2). В целом, на основании наблюдаемой корреляции, представленной на рис. 2, можно заключить, что сродство к электрону молекулы 1H-1,2,4-триазола, находящейся в том или ином синглетно-электронно-возбужденном состоянии, невелико и не превышает величину 0.2 эВ, что полностью согласуется с результатами работ [4, 10–12].

Что касается резонансных состояний 1H-1,2,4-триазола в области энергий 1–4 эВ, то обычно в этой области находятся резонансы формы [3], но могут быть обнаружены и электронно-возбужденные фешбаховские резонансы [30], поэтому этот вопрос требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что резонансные состояния отрицательных молекулярных ионов 1H-1,2,4-триазола, регистрируемые в области электронной энергии 5–12 эВ, коррелируют с энергиями электронно-возбужденных синглетов нейтральной молекулы. Обнаруженная корреляция позволяет отнести эти резонансы к типу межоболочечных, материнскими состояниями которых являются соответствующие синглеты. Оценка сродства к электрону молекулы 1H-1,2,4-триазола, находящейся в различных электронно-возбужденных синглетных состояниях, дала значения для этого сродства меньшие, чем 0.14 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardsley J.N., Mandl F. // Rep. Prog. Phys. 1968. V. 31. № 2. P. 471.
2. Schultz G.J. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 423.
3. Christophorou L.G. Electron-Molecule Interactions and their Applications. Academic Press, Orlando, FL, 1984.
4. Khvostenko V.I., Vorob'ev A.S., Khvostenko O.G. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. № 12. P. 1975.
5. Illenberger E., Momigny J. Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization; Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag: New York, 1992.
6. Fabrikant I.I., Eden S., Mason N.J. et al. // Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics 2017. V. 66. P. 545.
7. Feshbach H. // Ann. Phys. 1958. V. 5. № 4. P. 357.
8. Buckman S.J., Hammond P., Read F.H. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983. V. 16. № 21. P. 4039.
9. Dressler R., Allan M., Tronc M. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1987. V. 20. № 2. P. 393.
10. Khvostenko O.G., Yarullina Z.Sh., Shishlov N.M. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. № 12. P. 1091.
11. Tseplin E.E., Tseplina S.N., Tuimedov G.M. et al. // J. Electron Spectrom. Relat. Phenom. 2009. V. 171. № 1–3. P. 37.
12. Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tuimedov G.M. et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2015. V. 199. P. 1.
13. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
14. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г. // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981.
15. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 29.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
18. Petersson G.A., Al-Laham M.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 6081.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision C.1; Gaussian Inc: Wallingford CT, 2009.

20. *Atkinson M.R., Parkes E.A., Polya J.B.* // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 4256.
21. *Lumme P., Pitkänen I.* // *Acta Chem. Scand. A.* 1974. V. 28. № 10. P. 1106.
22. *Palmer M.H., Camp P.J., Hoffmann S.V. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 9. e094310.
23. *Scalmani G., Frisch M.J., Mennucci B. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 9. e094107.
24. *Wu L., Ouyang B., Zhao Y. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2017. V. 48. № 9. P. 1201.
25. *Boo B.H., Kim J.H.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013. V. 34. № 1. P. 309.
26. *Khvostenko O.G., Kinzyabulatov R.R., Khatymova L.Z. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 39. P. 7349.
27. *Tseplin E.E., Tseplina S.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 716. P. 142.
28. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Химия высоких энергий.* 2021. Т. 55. № 1. С. 96.
29. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. № 6. С. 517.
30. *Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 711. P. 81.

УДК 544.54:541.6

**РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТРУКТУРАХ
DLC/ПОЛИИМИД ПРИ ОБЛУЧЕНИИ γ -КВАНТАМИ ^{60}Co**

© 2022 г. А. А. Харченко^{a, *}, Ю. А. Федотова^a, И. А. Зур^{a, b}, Д. И. Бринкевич^{b, **},
С. Д. Бринкевич^{b, f}, Е. В. Гринюк^b, В. С. Просолович^b, С. А. Мовчан^c, Г. Е. Ремнев^d,
С. А. Линник^d, С. Б. Ластовский^e

^aНаучно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного университета (НИИ ЯП БГУ), ул. Бобруйская, 11, Минск, 220006 Республика Беларусь

^bБелорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Республика Беларусь

^cОбъединенный институт ядерных исследований,

ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Российская Федерация

^dНаучно-производственная лаборатория “Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий”
Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ),
проспект Ленина, 30, Томск, 634050 Российская Федерация

^eНаучно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

^fООО МИГ Сколково Ядерная медицина, ул. Большая Академическая, д. 4, Москва, 127299 Российская Федерация

*E-mail: xaatm@mail.ru

**E-mail: brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Методами измерения спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения исследованы облученные γ -квантами ^{60}Co дозой до 1 МГр структуры DLC/каптон. Показано, что существенные изменения спектров наблюдаются в области колебаний O–H, CH₂ и CH₃ связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях. Обнаружены существенные различия в радиационно-индуцированных процессах, протекающих в объеме и приповерхностной области полиимидной пленки и структур DLC/полиимид. В объеме полиимида после облучения появляются полосы, обусловленные асимметричными и симметричными колебаниями CH₃ группы. В приповерхностной области дополнительно наблюдались полосы, связанные с колебаниями CH₂ группы. В структурах DLC/полиимид образование CH₂ групп в приповерхностном слое при облучении было выражено сильнее, чем в полиимидных пленках, что обусловлено дополнительной подпиткой водородом из пленки DLC.

Ключевые слова: полиимид, алмазоподобные покрытия, спектр нарушенного полного внутреннего отражения, спектр поглощения, γ -облучение

DOI: 10.31857/S0023119322050059

ВВЕДЕНИЕ

Газовые электронные умножители (ГЭУ/gas electron multiplier GEM) представляют собой газовый детектор, состоящий из двух металлических слоев, разделенных тонким диэлектриком, с регулярной матрицей из открытых (газовых) каналов в диэлектрике между электродами. Такие детекторы обнаруживают рентгеновские лучи и заряженные частицы с хорошим пространственным разрешением. Преимуществом ГЭУ является более низкая стоимость по сравнению с полупроводниковым детектором того же размера, а также лучшее разрешение, чем в сцинтилляцион-

ных детекторах [1]. В настоящий момент ГЭУ широко используются в физике элементарных частиц и ядерной физике, радиологии, в приборах неразрушающего контроля [1–3].

В качестве диэлектрика ГЭУ детекторов используется полиимидная (каптоновая) подложка, в которой протравливается ряд сквозных отверстий диаметром 70 мкм с шагом 140 мкм [1]. Основным достоинством каптоновой подложки является хорошая радиационная стойкость [4, 5]. Однако высокая разность потенциалов, необходимая для достижения высоких коэффициентов усиления, может привести к необратимому по-

вреждению полиимидной подложки электрическим разрядом вследствие пробоя в области усиления, что приводит к ухудшению характеристик, вплоть до полного отказа прибора, а также к шунтированию контактов. Для решения данной проблемы перспективным подходом является использование резистивных электродов GEM (RE-GEM) [3], которые препятствуют развитию самоподдерживающегося разряда в газе. Наиболее приемлемым материалом при создании резистивных электродов для ГЭУ являются наноразмерные алмазоподобные покрытия (diamond-like carbon/DLC) [6].

В процессе эксплуатации ГЭУ подвергается воздействию излучения. Указанное обстоятельство обуславливает интерес к исследованию радиационной стойкости структур DLC/полиимид. Целью настоящей работы является изучение влияния гамма-излучения на структуру DLC/полиимид.

МЕТОДИКА

Слои DLC толщиной до 400 нм наносились на полиимидную пленку (каптон, толщина 200 мкм) методом сильноточного импульсного магнетронного распыления графита марки ГЛ-1 с параметрами магнетронного разряда: напряжение разряда 900 В, частота импульсов 3 кГц, длительность импульса 50 мкс, рабочий газ аргон, рабочее давление 2.7×10^{-3} Торр, смещение – плавающий потенциал. Осаждение проводилось без нагрева образца. Толщина покрытия задавалась временем напыления исходя из скорости напыления 5 нм/мин. Перед напылением подложки очищались в изопропиловом спирте с использованием ультразвуковой ванны в течение 15 мин. Непосредственно перед напылением подложка очищалась потоком ионов аргона (Ar^+) с ускоряющим напряжением 3.5 кВ в течение 30 мин.

ИК-спектроскопия проводилась в двух режимах – пропускания через весь образец и измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Измерения в режиме пропускания регистрировались в виде спектров оптической плотности на спектрометре *Vertex 70* (Bruker Optik GmbH) в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} , разрешение составляло менее 0.06 cm^{-1} . Следует отметить, что в связи с высокой интенсивностью поглощения полиимида в диапазоне волновых чисел 400–1800 cm^{-1} анализ спектров оптической плотности в этой области затруднен. Спектры НПВО измерялись при комнатной температуре спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH) в диапазоне от 4000 до 1000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} , количество сканов – 24. Отметим, что при измерении спектров НПВО глубина проникновения $d_{эф}$ светового луча в образец зависит от длины волны λ , показателей преломления призмы n_2 и

образца n_1 , угла падения α и в условиях нашего эксперимента составляла $d_{эф} \sim 0.5\lambda$ [7]. Для использовавшегося диапазона волновых чисел $d_{эф}$ варьировалось от 1 до 5 мкм. Таким образом, сопоставление спектров оптической плотности и НПВО позволяет проанализировать радиационно-индуцированные процессы как в объеме, так и в приповерхностных слоях.

Облучение полиимидных пленок и структур DLC/полиимид γ -квантами дозой до 1 МГр проводилось на установке МРХ- γ -25М с источником ^{60}Co при комнатной температуре и атмосферном давлении. Мощность поглощенной дозы составляла 0.12 ± 0.003 Гр/с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры оптической плотности необлученных полиимида и структур DLC/полиимид практически совпадали. Единственное отличие – интенсивность максимумов 3560 и 3640 cm^{-1} в структурах DLC/полиимид была чуть выше, чем в полиимиде (рис. 1, кривые 1, 3). Однако наличие пленки DLC приводило к подъему фонового поглощения спектра НПВО усиливающегося с ростом толщины DLC пленки. При этом вид спектра (положение и интенсивность полос) существенным образом не изменялся (рис. 2, кривые 1, 3).

В диапазоне волновых чисел 1800–3700 cm^{-1} в спектрах оптической плотности наблюдался ряд полос (рис. 1 и табл. 1). Среди них две относительно сильные – полоса с тремя близко расположенными максимумами при 3030–3090 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями С–Н связей [8], и полоса в диапазоне волновых чисел 3450–3700 cm^{-1} , характерном для О–Н связей. Полосы средней интенсивности с максимумами при ~1900, 1948 и 2014 cm^{-1} обусловлены, вероятнее всего, колебаниями С=О связи имидного цикла. Кроме того, в спектрах оптической плотности присутствовал ряд очень слабых полос в диапазоне волновых чисел 2350–2600 cm^{-1} и одиночная полоса с максимумом 2778 cm^{-1} (табл. 1).

Спектры НПВО имели ряд отличий от спектров оптической плотности, которые обусловлены спецификой приповерхностной области полиимида по сравнению с объемом (рис. 3). Так, в спектрах НПВО всех исследованных образцов отсутствовала полоса 2014 cm^{-1} и не проявлялись слабые полосы в диапазоне 2350–2600 cm^{-1} , вероятно, вследствие их низкой интенсивности. По сравнению со спектрами оптической плотности изменяется соотношение интенсивностей полос в области колебаний ароматических С–Н связей – растет интенсивность низкоэнергетичных максимумов 3037 и 3066 cm^{-1} по сравнению с максимумом

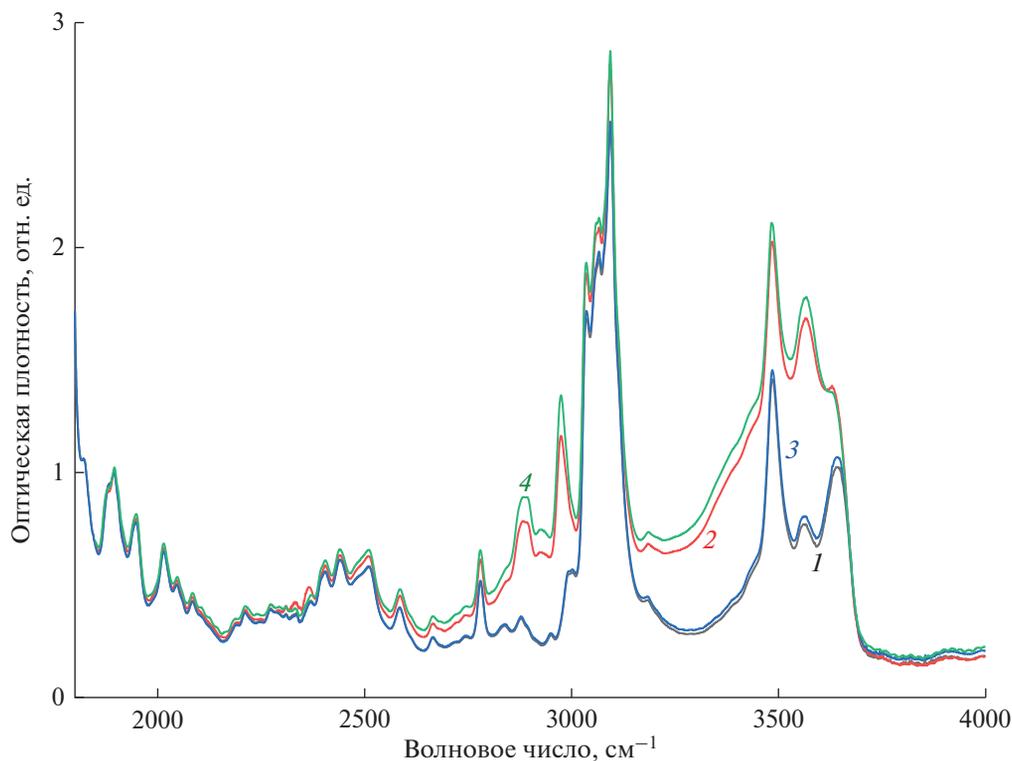


Рис. 1. Спектры оптической плотности исходных (1, 3) и облученных γ -квантами дозой 1 МГр (2, 4) пленок полиимида (1, 2) и структур DLC/полиимид (3, 4).

при 3094 см^{-1} . В спектрах НПВО необлученных структур DLC/полиимид дополнительно появляются полосы с максимумами при 2860 и 2930 см^{-1} , интенсивность которых выше интенсивности полосы 2778 см^{-1} . Отметим, что в спектрах оптической плотности наоборот – полоса 2778 см^{-1} имеет среднюю интенсивность, а полосы 2860 и 2930 см^{-1} едва заметны на фоне шумов (рис. 3). Следует отметить также сильную трансформацию структуры полосы в диапазоне волновых чисел $3450\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, обусловленной O–H колебаниями. Так в спектре НПВО максимум 3660 см^{-1} указанной полосы практически отсутствует, в то время как в спектрах оптической плотности он ярко выражен (рис. 3).

После гамма-облучения как полиимида, так и структур DLC/полиимид наблюдался подъем фонового поглощения и усиление интенсивности линий поглощения в диапазоне волновых чисел $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Это характерно как для поглощения в объеме полимера (спектры оптической плотности), так и приповерхностного слоя (спектры НПВО) (рис. 3а, 3б). Однако в области волновых чисел ниже 2500 см^{-1} (колебания скелета ароматического кольца, имидного цикла и C–O связей) существенных изменений спектра не было отмечено.

Наибольшие изменения колебательного спектра после облучения наблюдались в области колебаний O–H и C–H связей (табл. 1). Так имела место трансформация структуры полосы $3450\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ – падала интенсивность максимума при 3640 см^{-1} (он при дозе 1000 кГр вырождается до перегиба на высокоэнергетичном крыле полосы) при одновременном росте максимума при 3560 см^{-1} . Кроме того, в спектре оптической плотности γ -облученных ПИ и структур DLC/полиимид появляются интенсивные полосы с максимумами при 2877 и 2975 см^{-1} , которые в исходных образцах наблюдаются в виде перегибов (рис. 3). В этом диапазоне волновых чисел наблюдаются ассиметричные и симметричные валентные колебания CH_3 связей. Структура и интенсивность полосы при $3030\text{--}3090\text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями ароматических C–H связей, после облучения практически не изменяется.

В диапазоне волновых чисел $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (область колебаний C–H связей) наблюдались существенные различия в радиационно-индуцированных процессах, протекающих в объеме и приповерхностной области полиимидной пленки и структур DLC/полиимид. Так, в спектрах оптической плотности, которые, как отмечено выше, обусловлены поглощением в объеме полиимидной пленки, после облучения появляются полосы

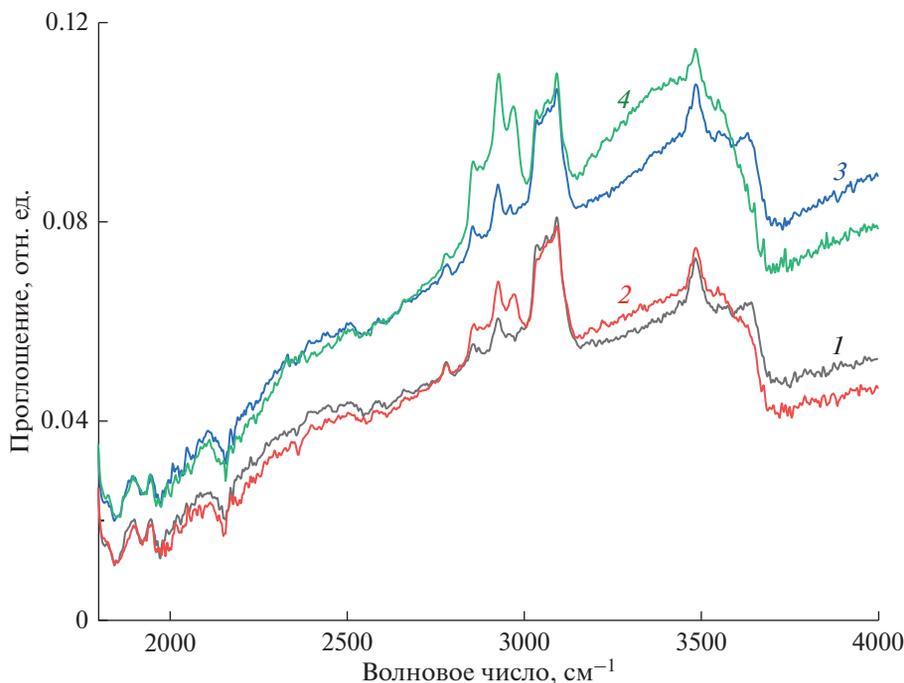


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1, 3) и облученных γ -квантами дозой 1 МГр (2, 4) пленок полиимида (1, 2) и структур DLC/полиимид (3, 4).

с максимумами при 2975 и 2877 см^{-1} (табл. 1), обусловленные асимметричными и симметричными колебаниями CH_3 связей [7, 8]. Отметим, что до облучения интенсивность этих полос находилась на уровне шумов (рис. 3). С другой стороны, в спектре НПВО, обусловленном поглощением в приповерхностном слое полиимида, после облучения появляется широкая полоса с тремя максимумами при 2855, 2925 и 2975 см^{-1} (рис. 2, табл. 1). Отметим, что доминирующей среди них является полоса с максимумом при 2925 см^{-1} , обусловленная асимметричными валентными колебаниями CH_2 связей. Интенсивность связанной с колебаниями CH_3 связей полосы с максимумом при 2975 см^{-1} , доминирующей в спектре поглощения, была почти в два раза ниже, чем интенсивность полосы при 2925 см^{-1} . Кроме того, энергетическое положение полосы симметричных валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в спектрах НПВО (2855 см^{-1}) на 20 см^{-1} ниже, чем аналогичной полосы (2877 см^{-1}) в спектрах поглощения (табл. 1).

В структурах DLC/полиимид радиационно-индуцированные изменения были выражены сильнее, чем в полиимиде. Наиболее ярко это проявлялось в спектрах НПВО, т.е. в приповерхностном слое. Подъем фона в спектрах НПВО структур DLC/полиимид был выражен сильнее, чем в ПИ (сравни рис. 3а и 3б). У полосы в диапазоне волновых чисел 3450–3700 см^{-1} после облучения появляется сильное низкоэнергетичное

крыло (рис. 3б) при одновременном уменьшении высокоэнергетичного крыла. Это обусловлено исчезновением после облучения максимума при 3640 см^{-1} . С другой стороны, интенсивность радиационно-индуцированных полос в диапазоне волновых чисел 2800–3000 см^{-1} , обусловленных колебаниями CH_2 и CH_3 связей, в структурах DLC/полиимид была существенно выше, чем в ПИ (рис. 3а, 3б). Интенсивность указанных полос в структурах DLC/полиимид даже превышала интенсивность полосы при 3030–3090 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями ароматических $\text{C}-\text{H}$ связей (рис. 3б).

Резюмируя экспериментальные результаты, полученные после облучения γ -квантами ^{60}Co дозой 1 МГр структур DLC/полиимид можно отметить следующее:

- заметного снижения интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями скелета ароматического кольца, имидного цикла, ароматических $\text{C}-\text{H}$ связей и имидных $\text{C}=\text{O}$ связей отмечено не было;

- существенные изменения колебательного спектра после облучения наблюдались в области колебаний OH , CH_2 и CH_3 связей. Вероятнее всего, это обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза (в том числе продуктах неполного замещения) полиимида, примесях и остаточных растворителях. Об этом свидетельствует снижение в процес-

Таблица 1. Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп в структурах DLC/полиимид

Энергетическое положение, см ⁻¹	Вид спектра	Интенсивность	Функциональная группа, тип колебаний	Изменение после облучения
1894 1900	Т НПВО	Средняя	C=O валентные имидного цикла [9]	Нет
1948		Средняя		
2014	Т	Средняя		
2046	Т	Слабая	ν –N=C [8]	Нет
2370	Т	Слабая	–C= N [8]	Нет
2404	Т	Слабая	–C= N [8]	Нет
2440	Т	Слабая	–N=C=O [8]	Нет
2510	Т	Слабая	–	Нет
2585	Т	Слабая	–	Нет
~2778	Т НПВО	Средняя	N–CH ₃ [8]	Снижение интенсивности
2877 2855	Т НПВО	Слабая	Симметричные валентные колебания CH ₂ и CH ₃ групп [10]	Увеличение интенсивности
2925	НПВО	Средняя	Ассиметричные валентные колебания CH ₂ групп [7, 8]	НПВО сильный рост
2975	Т НПВО	Слабая	Ассиметричные валентные колебания CH ₃ групп [7, 8]	Появление полосы средней интенсивности
3037 3066 3094	Т НПВО	Сильная	C–H валентные ароматического кольца [11]	Т: Повышение фона
3485	Т НПВО	Сильная	Валентные O–H [12, 13] валентные N–H [11]	Сильное увеличение интенсивности
3566	Т НПВО	Сильная	O–H валентные водородная связь [13]	Увеличение интенсивности
3647	Т НПВО	Сильная	O–H свободные [13]	Ослабление интенсивности. В НПВО сильное

Примечание. Т – спектр оптической плотности. НПВО – спектр нарушенного полного внутреннего отражения.

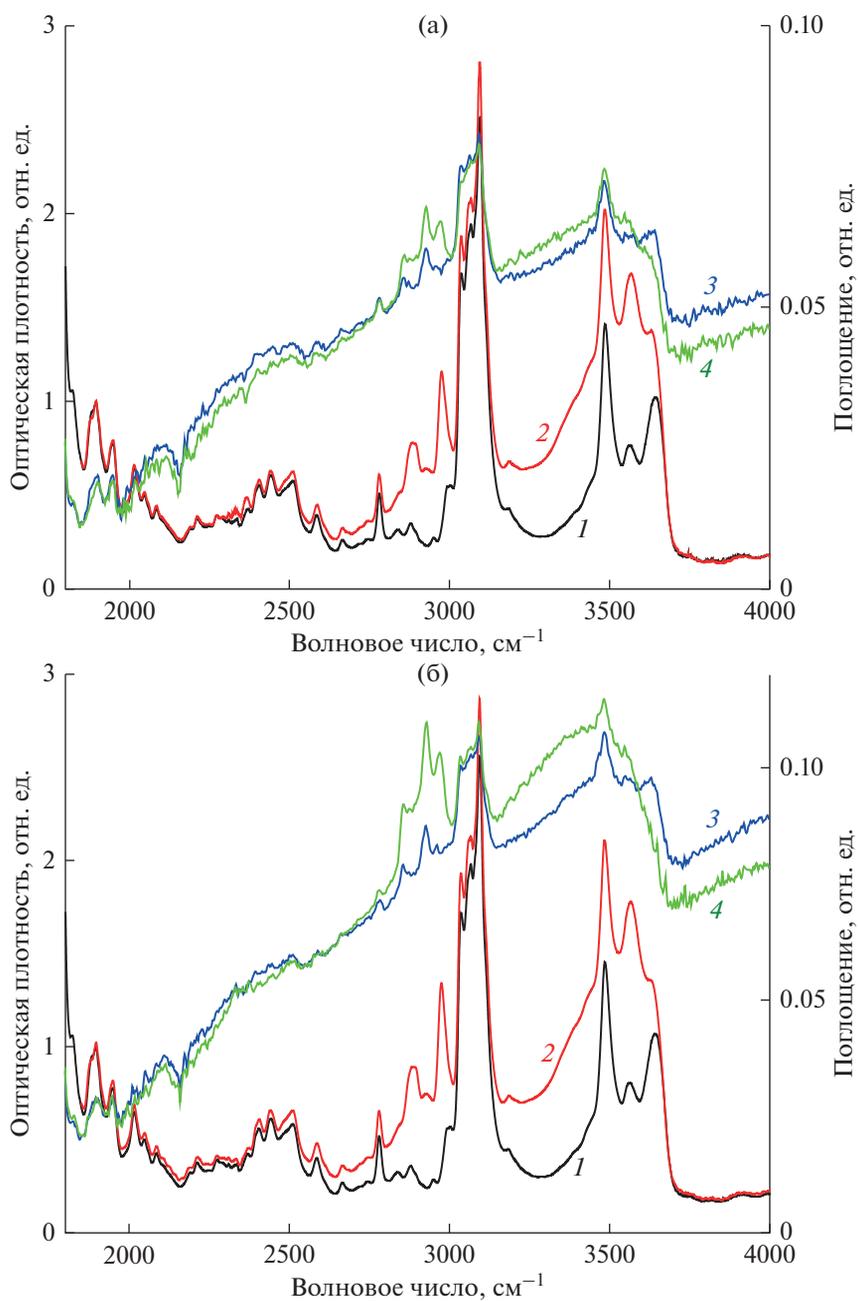


Рис. 3. Спектры оптической плотности (1, 2 – левая ось) и НРВО (3, 4 – правая ось) пленок полиимида (а) и структур DLC/полиимид (б) до (1, 3) и после облучения дозой 1 МГр (2, 4).

се облучения интенсивности полосы с максимумом $\sim 2778 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями остаточного растворителя NN-диметилацетдиамида (табл. 1);

– наблюдались существенные различия в радиационно-индуцированных процессах, протекающих в объеме и приповерхностной области полиимидной пленки и структур DLC/полиимид. В объеме полиимида появляются полосы, обу-

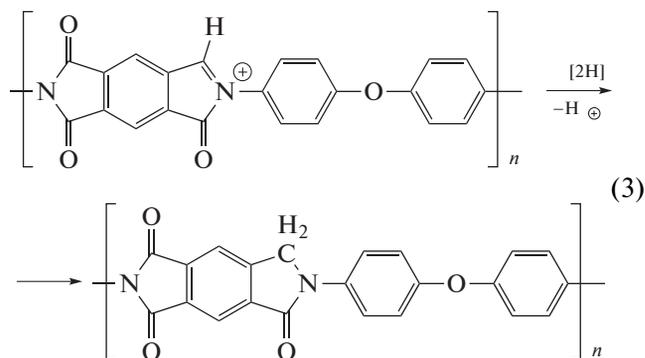
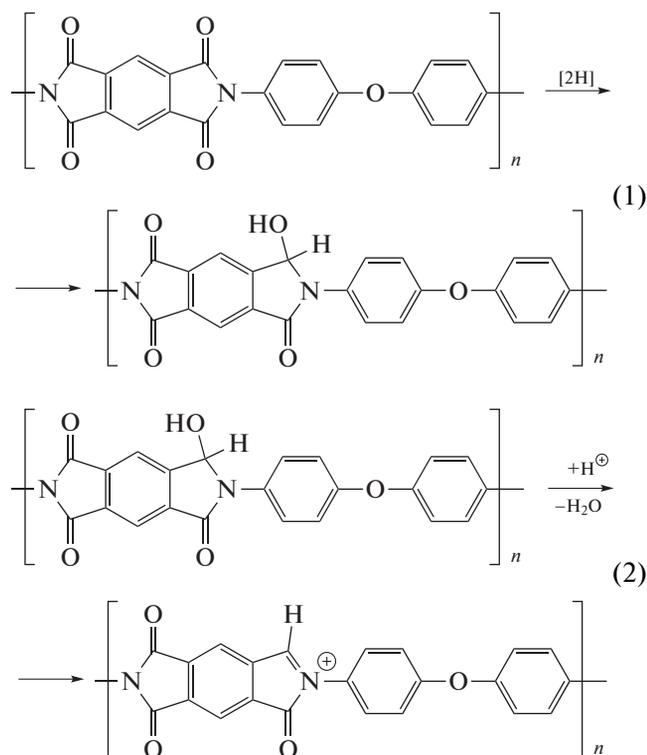
словленные асимметричными и симметричными колебаниями CH_3 . С другой стороны, в приповерхностной области дополнительно наблюдались и были доминирующими полосы, связанные с колебаниями CH_2 ;

– в структурах DLC/полиимид радиационно-индуцированные изменения (особенно формирование CH_2 групп) в приповерхностном слое

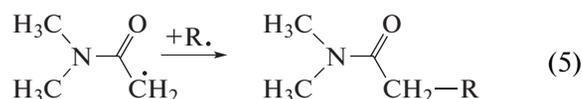
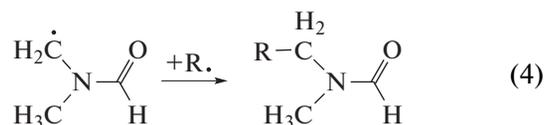
были выражены сильнее, чем в полиимидных пленках.

Накопление в процессе облучения CH_2 групп в приповерхностной области полиимида может протекать вследствие восстановления амидных групп в 3 этапа согласно реакциям (1)–(3). На первой стадии в процессе осаждения углеродного слоя на полимерную подложку, вероятно, происходит восстановление карбонильной группы до гидроксильной по реакции (1). В дальнейшем, вследствие разогрева может происходить отщепление воды с образованием кратной связи $>\text{C}=\text{N}-$ согласно реакции (2). На заключительной стадии в результате присоединения атомов водорода или электронов будет происходить обрыв кратной связи с образованием $-\text{CH}_2-$ группы (реакция (3)). Источником водорода, необходимого для протекания реакций (1) и (3), выступают в основном растворители, используемые при очистке поверхности пленки перед нанесением пленки DLC, а также химические примеси.

Дополнительным источником H_2 может являться пленка DLC, в которой согласно оценке, полученной по измерениям спектра комбинационного рассеяния, концентрация водорода (в форме различных органических соединений) достигает 10%. Поэтому в структурах DLC/полиимид радиационно-индуцированное накопление CH_2 групп было выражено сильнее, чем в полиимидных пленках.



Еще одним источником образования $-\text{CH}_2-$ могут быть реакции с участием растворителей, которые в небольших количествах присутствуют в пленке полиимида. Например, *NN*-диметилформамид или *NN*-диметилацетамид могут в процессе облучения давать метильные радикалы, в результате рекомбинации которых по реакциям (4) и (5) будут образовываться новые метиленовые группы.



Образование при облучении $-\text{CH}_3$ групп в объеме полиимидной пленки обусловлено радиационно-индуцированными процессами только с участием остаточных растворителей, поскольку маловероятным выглядит возможность образования таких структур при радиолитическом или термическом разложении полиимида.

В процессе синтеза полиимида марки каптон (реакция (6)) для растворения диамина обычно используется диметилацетамид или диметилформамид. В спектрах исходных пленок полиимида до облучения присутствует хорошо выраженная полоса $\sim 2778 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями группы $\text{N}-\text{CH}_3$ и ряд слабых полос, связываемых с колебаниями связи $-\text{N}-\text{C}$. Наличие этих полос, вероятнее всего, связано с присутствием в полиимидной пленке примесей остаточных растворителей (диметилацетамид, диметилформамид), побочных продуктов взаимодействия пиромеллитового ангидрида с диаминодифениловым эфиром.

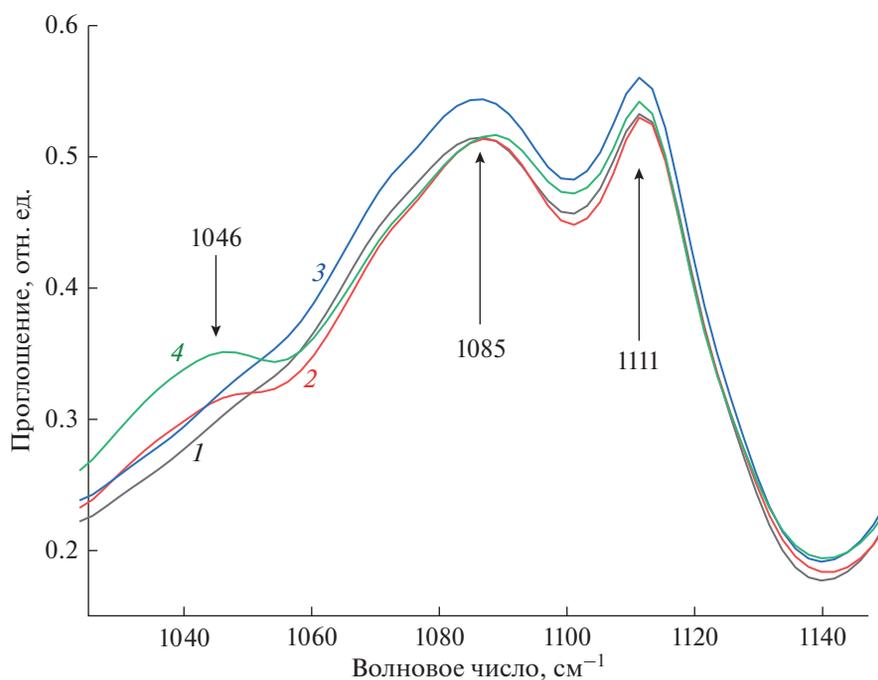
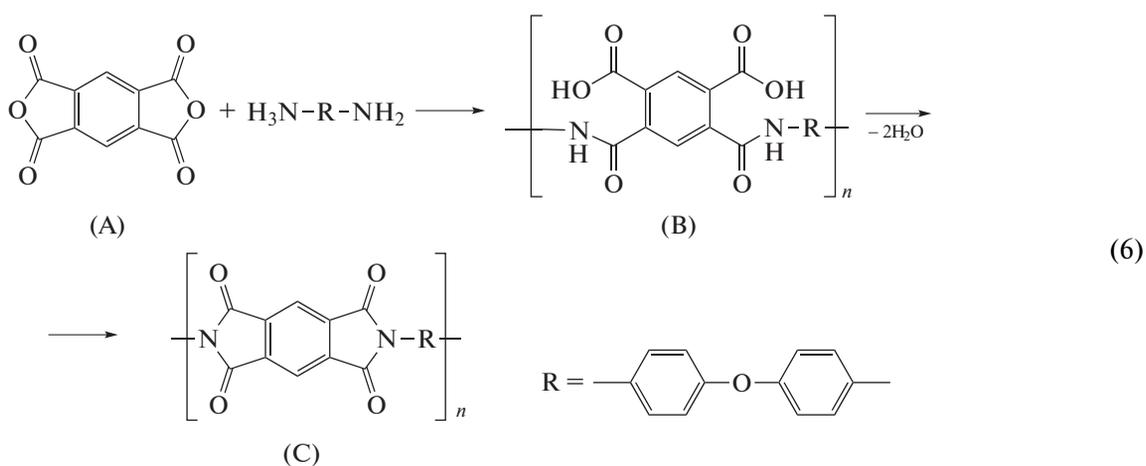


Рис. 4. Спектры НПВО пленок полиимида (1, 2) и структур DLC/полиимид (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения дозой 1 МГр (2, 4).



Это является прямым указанием на присутствие остаточного растворителя – диметилацетамида. При формировании слоя DLC на полиимидной пленке интенсивность этой полосы не изменяется (рис. 1, кривые 1, 2). Однако при облучении интенсивность полосы $\sim 2778\text{ см}^{-1}$, связанной с остаточным растворителем, снижается синхронно с ростом интенсивности полосы с максимумом при 2975 см^{-1} , обусловленной антисимметричными валентными колебаниями CH_3 связей.

По данным [14] основными продуктами радиолиза чистого NN-диметилформаида явля-

ются диметиламин и метан с выходами 2.6 и 0.93 частиц/100 эВ соответственно. Для NN-диметилацетамида выход метана можно ожидать еще выше. Несмотря на то, что содержание остаточных растворителей в полимере значительно меньше, чем макромолекул полиамида, возможно достаточно селективное разложение примеси в силу ее значительно более низкой радиационной стойкости и возможности передачи энергии возбуждения по макромолекулярным цепочкам.

Радиационно-индуцированная модификация спектра в области колебаний O–H связей (диапазон волновых чисел $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) обусловлена

следующими причинами. Вода изначально есть в пленке полиимида, поскольку его синтез (реакция (6)) происходит с выделением воды. С наличием воды связаны три достаточно интенсивные полосы с максимумами 3485, 3560 и 3640 см^{-1} . Более высокоэнергетичная полоса с максимумом при 3640 см^{-1} обусловлена колебаниями свободных O–H связей. Снижение ее интенсивности вплоть до исчезновения из спектра НПВО после облучения обусловлено взаимодействием аккумулярованной воды с матрицей (полиимидом) с образованием водородных связей. На это указывает рост интенсивности более низкоэнергетичных полос с максимумами при 3485 и 3560 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями связанных водородной связью O–H групп (табл. 1). Водородная связь, вероятнее всего, формируется с мостиковым кислородом (между бензольными кольцами). На это указывает появление после облучения слабой полосы с максимумом при 1046 см^{-1} на фоне полосы при 1085 см^{-1} , обусловленной колебаниями C–O связей (рис. 4). Сильный рост в процессе облучения полос колебаний O–H связей во многом обусловлен образованием молекул воды, например, вследствие протекания реакции (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После облучения γ -квантами ^{60}Co дозой 1 МГр структур DLC/полиимид существенные изменения спектров оптической плотности и НПВО наблюдались в области колебаний OH, CH_2 и CH_3 связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителей. Заметного снижения интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями скелета ароматического кольца, имидного цикла, ароматических C–H связей и имидных C=O связей не наблюдалось. Имели место существенные различия в радиационно-индуцированных процессах, протекающих в объеме и приповерхностной области полиимидной пленки и структур DLC/полиимид. В объеме полиимида после облучения появляются полосы, обусловленные асимметричными и симметричными колебаниями CH_3 группы. С другой стороны, в приповерхностной области дополнительно наблюдались и были доминирующими полосы, связанные колебаниями CH_2 группы. В структурах DLC/полиимид образование CH_2 групп в приповерхностном слое при облучении было выражено сильнее, чем в полиимидных пленках, что обусловлено дополнительной подпиткой водородом из пленки DLC.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа финансировалась в рамках контракта № 08626319/211293539-74 от 15.12.2021 г. с Объединенным институтом ядерных исследований (Россия) и в государственной программы научных исследований Республики Беларусь “ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций”, 2021–2025 годы”, “Микро- и наноэлектроника”) № ГР20212560.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauli F.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1997. V. 386. № 2–3. P. 531. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)01172-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(96)01172-2)
2. *Breskin A., Alon R., Cortesi M., Chechik R., Miyamoto J., Dangendorf V., Maia J., Dos Santos J. M.F.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 598. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.08.062>
3. *Yoshikawa A., Tamagawa T., Iwahashi T., Asami F., Takeuchi Y., Hayato A., Hamagaki H., Gunji T., Akimoto R., Nukariya A., Hayashi S., Ueno K., Ochi A., Oliveira R.* // Journal of Instrumentation. 2012. V. 7. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-0221/7/06/C06006>.
4. *Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б.* Поверхность. рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 1. С. 94. (*Kharchenko A.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B.* // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. 2015. V. 9. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1134/S1027451015010103> <https://doi.org/10.7868/S0207352815010102>
5. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф., Нүзджин В.И., Хайбуллин Р.И.* // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 8. С. 17. (*Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Brinkevich S.D., Lukashevich M.G., Odzhaev V.B., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.* // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. 2017. V. 11. № 4. P. 801. <https://doi.org/10.1134/S1027451017040188> <https://doi.org/10.7868/S0207352817080029>
6. *Bencivenni G., Oliveira R.De, Felici G., Gatta M., Morello G., Ochi A., Poli Lener M., Tskhadadze E.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2018. V. 886. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.12.037>
7. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 4. № 5. С. 377. (*Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 5. P. 342.

- <https://doi.org/10.1134/S0018143920050045>
<https://doi.org/10.31857/S0023119320050046>
8. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М: МГУ. 2012.
 9. *Tai H., Nishikawa K., Inoue S., Higuchi Y., Hirota Sh.* // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 43. P. 3668.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03075>
 10. *Hossain I., Al Munsur A.Z., Kim T.-H.* // *Membranes.* V. 2019. № 9. P. 113.
<https://doi.org/10.3390/membranes9090113>
 11. *Ortelli E.E., Geiger F., Lippert T., Wei J., Wokaun A.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 14. P. 5090.
<https://doi.org/10.1021/ma000389a>
 12. *Kizil H., Pehlivaner M.O., Trabzon L.* // *Advanced Materials Research.* 2014. V. 970. P. 132.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.970.132>
 13. *Musto P., Ragosta G., Mensitieri G., Lavorgna M.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 26. P. 9614.
<https://doi.org/10.1021/ma071385>
 14. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

УДК 544.23

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СЕГМЕНТАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕПЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2022 г. В. А. Ломовской^а, *, О. В. Суворова^а, Н. А. Абатурова^а, Н. Ю. Ломовская^а, С. А. Кулюхин^а, Ю. С. Павлов^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр. 31 к. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: lomovskoy@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 19.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом релаксационной спектроскопии изучено влияние ионизирующего излучения на сегментальную подвижность цепей макромолекул поливинилового спирта. Показано, что в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами степень релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации значительно увеличивается, вследствие обрыва цепей макромолекул или их сшивки и структурной перестройки. Существенного изменения физико-механических свойств ПВС в зависимости от дозы при γ -облучении в поглощенных дозах от 700 до 1500 кГр выявлено не было.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, ионизирующее облучение, релаксационные свойства, диссипативные процессы

DOI: 10.31857/S0023119322050102

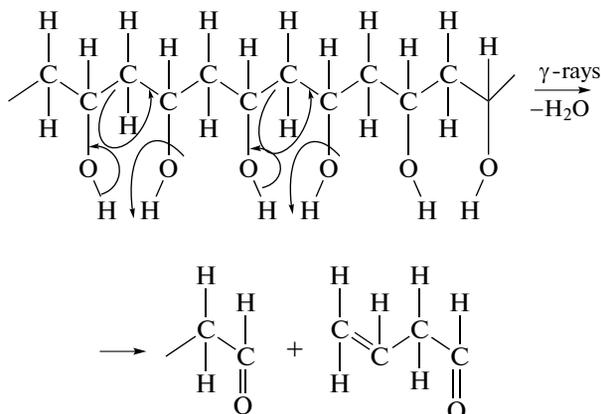
Хорошо известно, что воздействие ионизирующего излучения на полимеры вызывает структурные дефекты [1, 2]. Излучение вызывает разрушение исходной структуры с образованием фрагментов молекул [3, 4], заряженных частиц, ионов, свободных радикалов, либо индуцирует сшивание, или и то и другое вместе. Это приводит к изменениям плотности, растворимости, молекулярной массы, а также оптических и электрических свойств. Величина и характер изменений зависят от состава полимера и энергии ионизирующего излучения. Интерес к таким исследованиям приобрел особенное значение в последние годы с учетом потенциальных применений в интегрированной электронике, люминофорах и модификациях поверхности. Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из важных полимеров, широко используемых в промышленности. Поэтому представлялось интересным изучить влияние ионизирующего излучения на структуру ПВС, как в состоянии водного раствора [1–3], так и в виде образованных из таких растворов пленок [4, 5]. Кроме того, большой интерес представляет изучение возможности создания композитных мате-

риалов, содержащих компоненты ПВС, под воздействием ионизирующего излучения [6]. Для этого в систему ПВС вводили гуминовые кислоты [7, 8], целлюлозу [9], хитозан [10], полиэтиленгликоль [11], крахмал [12] с последующим воздействием γ -облучения. Целый ряд исследований посвящен изучению свойств нанокompозитов, созданных из ПВС с полупроводниковыми наночастицами сульфида свинца, индуцированными *in situ* включением наночастиц PbS в сшитую полимерную сеть – гидрогель ПВС. Кроме того, изучались композиты с оксидами свинца, цинка, кобальта, серебра и железа [13–16].

В цитированных работах структура и характеристика ПВС до и после облучения были определены с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), ультрафиолетовой спектроскопии (УФ-спектроскопии) и рентгеновской дифракции (РРД). Дополнительные изменения, наблюдаемые при анализе продуктов разложения методом FTIR, показали, что радиоллиз воды в ПВС инициирует высвобождение атомов H- и OH-групп с образованием карбонильных групп и двойных связей, и их последующее окисление (окружающая атмосфера–воздух). Кроме того,

одновременно происходят и другие реакции деградации (например, расщепление цепи, цикли-

зация), образование связей C=C и C= согласно следующей схеме [1]:



Образование последних подтверждается спектрами FTIR [2].

В работах [1, 6] приведены данные термогравиметрического анализа (TGA) и сканирующей электронной микроскопии (SEM), изменение структуры и морфологии пленок ПВХ при дозах γ -облучения до 300 кГр.

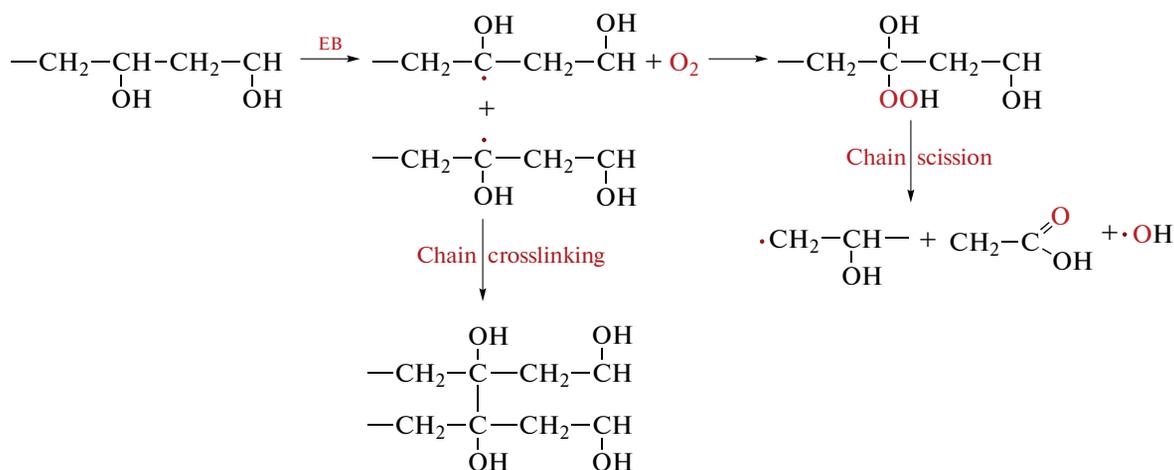
Из литературных данных можно заключить, что γ -облучение пленок ПВХ приводит к частичному расщеплению основной цепи макромолекулы. Это облегчает сегментарное движение, вызывая перестройку цепей молекул ПВХ. По мере удаления части OH-групп цепи могут легче пере-

мещаться относительно друг друга, создавая условия для структурообразования и кристаллизации.

Ряд исследований посвящен получению композитных материалов, образующихся при воздействии электронным пучком (EB) на систему, содержащую поливиниловый спирт (полимерная матрица) и наночастицы различных металлов [17, 18].

Первоначально такие системы представляют собой гидрогели, которые при воздействии EB и последующем высушивании становятся твердыми пленками, используемыми для различных целей, указанных выше.

Процесс сшивки в таких системах представлен на следующей схеме [17]:



Цель данного исследования состояла в выявлении влияния облучения ускоренными электронами (EB) и γ -облучения на изменение релаксационных характеристик ПВХ, проявляющиеся на

спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостях частоты собственных затухающих колебаний $\nu = f(T)$, возбужденных в системе ПВХ. Одновременно проведен теоретиче-

ский анализ влияния дозы облучения на физико-механические и физико-химические характеристики сегментальной подвижности (α -процесса релаксации) в структуре ПВС.

Проведенные нами ранее исследования локальных областей неупругости в ПВС различной молекулярной массы в интервале температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ в режиме свободно затухающего процесса, возбуждаемого в исследуемых образцах, позволили выявить несколько диссипативных процессов различной интенсивности в разных температурных интервалах [19–21].

μ -Процесс диссипации наблюдается в интервале температур от -140 до -50°C и имеет малую интенсивность на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$. Данный процесс имеет сложную природу и расщепляется на три локальных диссипативных процесса, протекающих в разных температурных интервалах и имеющих различные механизмы внутреннего трения, связанные с подвижностью различных форм связанной молекулярной воды в структуре полимера.

β -Процесс, наблюдаемый в интервале температур от -80 до $+20^\circ\text{C}$, имеет среднюю интенсивность на спектре $\lambda = f(T)$, релаксационный механизм внутреннего трения и связан с подвижностью звеньев цепи макромолекул ПВС.

α -Процесс, наблюдаемый в интервале температур от $+50$ до $+80^\circ\text{C}$, характеризуется максимальной интенсивностью на спектре $\lambda = f(T)$. Данный диссипативный процесс имеет релаксационный механизм внутреннего трения и связан с сегментальной подвижностью цепей макромолекул ПВС. В данной работе рассмотрено влияние облучения только на α -процесс релаксации.

В предыдущих наших публикациях было проведено исследование влияния малых доз электронного и СВЧ-облучения на данный диссипативный процесс в ПВС. Показано, что для обоих типов облучения наблюдается расширение непрерывного спектра времен релаксации α -диссипативного процесса, свидетельствующее о возрастании релаксационной микронеоднородности в сегментальной подвижности цепи макромолекул [22, 26].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

В качестве объекта исследования использовали ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой $M = 31.4$ кДа и степенью гидролиза 98.7%. Пленки полимера готовили из его водных растворов концентрацией 8 вес. %. Для приготовления раствора брали определенную навеску ПВС, заливали ее дистиллированной водой и

Таблица 1. Параметры проведения облучения

Параметры облучения	Значение
Режим	Импульсный
Длительность импульса, мкс	6
Энергия электронов (среднее по спектру), МэВ	5
Частота импульсов, Гц	100
Температура, $^\circ\text{C}$	15–25*

* Термостатирование либо аппаратный контроль температуры в зависимости от дозы не проводились по условиям эксперимента.

Таблица 2. Данные дозиметрии. Дозы 100–380 кГр

Плановая поглощенная доза, кГр	Поглощенная доза (погрешность 15%), кГр
5.0	5.3
100.0	106.0*
200.0	212.0*
380.0	392.0*

* Расчетные дозы, кратные поглощенной дозе 5.3 кГр.

оставляли на 24 ч для набухания полимера. Затем приготовленную смесь выдерживали в кипящей водяной бане в течение 3 ч при постоянном перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Из полученного раствора после его охлаждения и удаления пузырьков воздуха отливали пленки на чашки Петри. Отлитые заготовки высушивали при температуре 22°C в течение 7 дней до полного отделения от подложки. Из полученных пленок вырезали пластинки размером $65 \times 5 \times 0.2$ мм. Полученные пластинки помещали на 1 ч в термощкаф, нагретый до 100°C . После досушивания получали образцы ПВС, содержащие до 2.5% воды. Все образцы помещали в эксикатор над хлористым кальцием.

Облучение подготовленных образцов ускоренными электронами (ЕВ) осуществлялось в закрытых пробирках на радиационно-технологической установке КРТУ “Радуга” с вертикально расположенным ускорителем и колоколообразной биозащитой со средней по спектру энергией пучка 5 МэВ по методике, описанной в работе [22], согласно принятой практике радиационной обработки материалов [23–25].

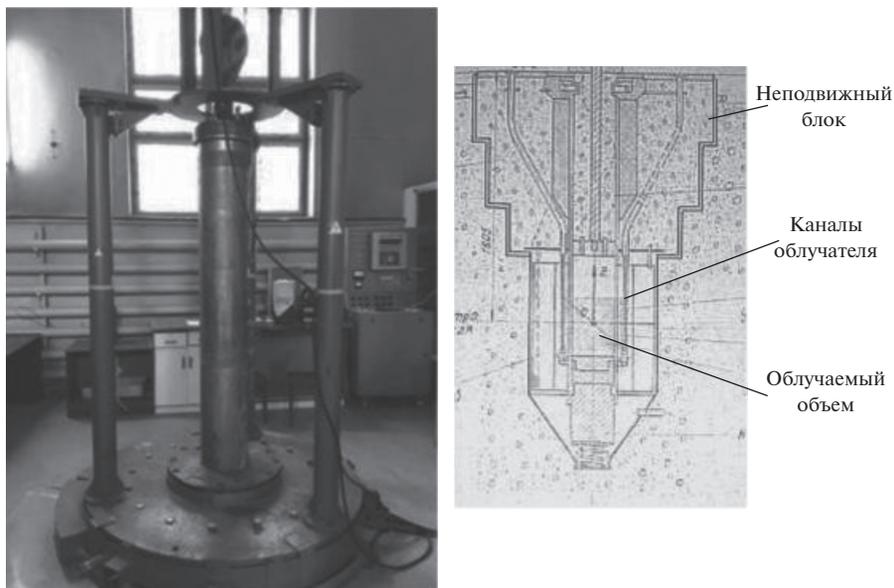


Рис. 1. Внешний вид и принципиальная схема УНУ “Гамматок 100”.

Образцы помещались на конвейере установки перпендикулярно распространению пучка и направлению перемещения образцов на конвейере под сканируемым пучком при мощности дозы ~ 4 кГр/с, что обеспечивало однородное облучение образцов с заданной входной дозой. Доза облучения образцов за один проход на установке была настроена на величину 5 кГр и далее варьировалась (100.0...200.0...380.0 кГр) путем выбора кратной скорости конвейера и прохождения объекта под пучком требуемое количество раз. Основные параметры проведения облучения представлены в табл. 1.

Доза контролировалась пленочными дозиметрами СО ПД(Э)-1/10 за один проход под пучком, *кратные поглощенные дозы* при облучении образ-

цов определялись умножением на коэффициент кратности проходов. Данные измерений представлены в табл. 2.

Перед экспериментами пластинки образцов упаковывали в пробирки из полистирола и плотно закрывали крышкой. Серию пробирок с образцами облучали дозами в диапазоне до 380 кГр, в то время как пробирки с контрольными образцами оставались необлученными.

Радиационная обработка образцов воздействием γ -излучения радионуклида ^{60}Co проводилась на уникальной научной установке “Гамматок-100”, представляющей собой радиационную установку с неподвижным облучателем типа “белые колесо” с 16 каналами, в которых находятся

Таблица 3. Поглощенная доза ионизирующего излучения при проведении работ на уникальной научной установке (УНУ) ИПХФ РАН “Гамматок-100” [27]

Образец	Параметры УНУ		Доза D_e , кГр	
	энергия излучения ^{60}Co , МэВ	мощность дозы излучения в центре камеры, Гр/с	требуемое значение	фактическое значение
№ 1	1.25	3	750	783
№ 2	1.25	3	1500	1566

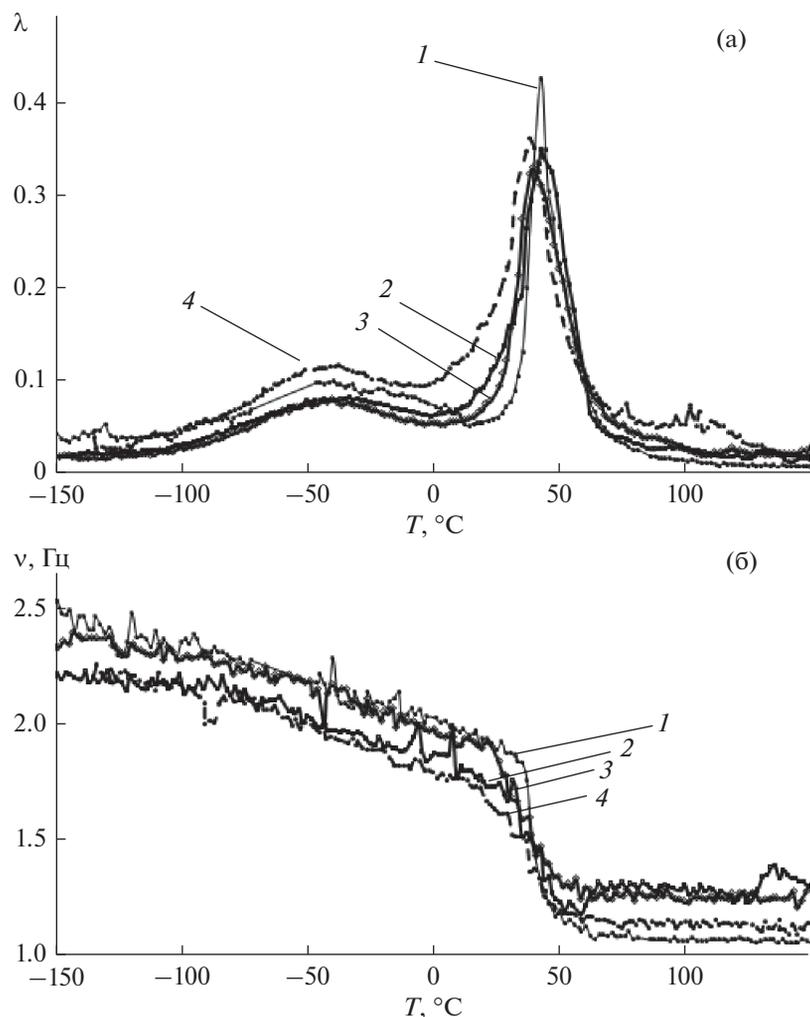


Рис. 2. Спектры внутреннего трения (а) и температурно-частотные зависимости (б) ПВХ образцов: контрольного необлученного, (кривые 1) и для облученных 100, 200 и 380 кГр (кривые 2, 3, 4 соответственно).

32 источника ^{60}Co типа ГИК-7-4, общая активность облучателя в период проведения работ составляла около 65900 Ки. Мощность дозы в центре рабочей камеры в зоне радиации и облучения объектов соответствовала 3 Гр/с. Схема установки представлена на рис. 1. Образцы перед закладкой в камеру предварительно размещали в индивидуальных конвертах из фольги. Эксперимент проводили на воздухе при температуре, не превышающей 60°C.

Расчет поглощенной дозы осуществляли по времени экспозиции на основе данных ферросульфатной дозиметрии с использованием дозиметра Фрике за единицу времени с учетом разницы между электронными плотностями дозиметра и ПВХ $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x]$, согласно ГОСТ 27602-88 (табл. 3).

Дополнительно была проведена пленочная дозиметрия с использованием дозиметров СО ПД(Ф) Р-5/50 (серия 18.11). Для контрольной поглощенной дозы 25 кГр была зафиксирована оптическая плотность индикатора 0.499 у.о.е. (условных оптических единиц) относительно необлученного пленочного индикатора, что соответствует дозе 25.2 кГр. Для образцов № 1 и № 2 кратные контролю поглощенные дозы составили 806.4 и 1612.8 кГр ($\pm 15\%$) соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ для ПВХ, полученные методом релаксационной спектроскопии в интервале температур от -150 до +150°C, представлены на рис. 2а. На спектрах на-

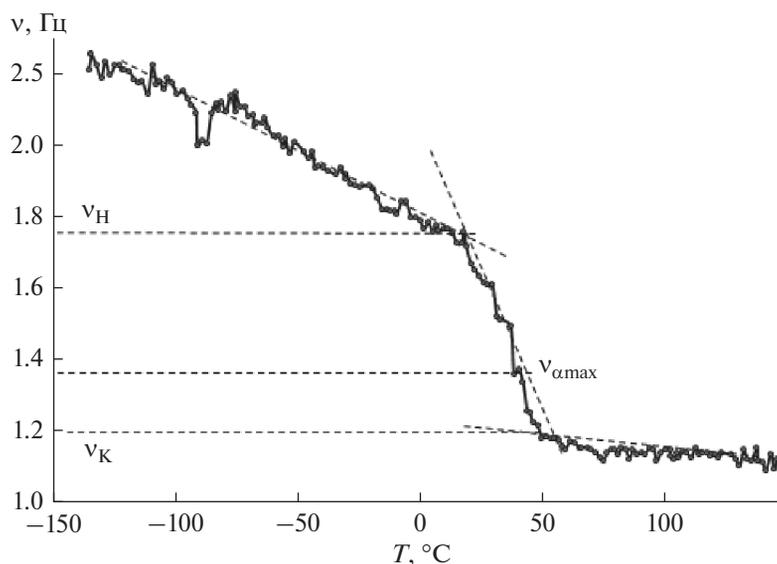


Рис. 3. Температурно-частотная зависимость для образца ПВС, облученного (ЕВ) дозой 380 кГр. Пример определения величин ν_H , ν_K и $\nu_{\alpha\max}$ для расчета дефекта модуля ΔG , времени релаксации в α -пике, ($\tau_{\alpha\max}$) и соответственно $\Delta\tau_{\alpha\max}$.

блюдается два диссипативных процесса различной интенсивности – α - и β -процессы. Наиболее интенсивный пик потерь (α -процесс) проявляется в области температуры 43°C. В данной работе мы рассматриваем только α -пик. На рис. 2а представлены спектры как исходного образца (кривая 1), так и образцов, подвергнутых ЕВ-облучению дозами 100, 200 и 380 кГр (кривые 2–4) соответственно. Обращает на себя внимание значительное снижение интенсивности пиков потерь для облученных образцов ($\lambda_{\alpha\max}$), некоторое снижение температуры проявления α -процесса ($T_{\alpha\max}$) и расширение температурного интервала проявления пика (табл. 2).

Рисунок 2б демонстрирует температурную зависимость частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$. В области температур проявления на спектре α -диссипативного процесса мы наблюдаем существенный излом, что характеризуется дефектом модуля сдвига ΔG материала, в данном случае ПВС. Исходя из температурно-частотных зависимостей свободно затухающих колебаний (рис. 2б), для образцов ПВС как исходных, так и облученных был определен дефект модуля ΔG . Величина ΔG определялась из соотношения (1), учитывающего связь изменения частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, и изменения модуля сдвига материала образца

Таблица 4. Расчет величины дефекта модуля для образцов ПВС при различной дозе облучения (ЕВ)

№ п/п	Доза кГр	α -процесс				
		$T, ^\circ\text{C}$		диапазон изменения частоты, ν , Гц		дефект модуля ΔG
1	0	30	60	2.1	1.17	0.69
2	100	28	60	1.9	1.22	0.58
3	200	22	60	1.7	1.22	0.48
4	380	17	60	1.7	1.2	0.50

Таблица 5. Физико-химические и физико-механические характеристики образцов ПВС до и после облучения ускоренными электронами (ЕВ)

№ п/п	Доза облучения кГр	T_{\max} , °С	λ_{\max}	$\nu_{\alpha\max}$, Гц	U_{α} , кДж/моль	$\tau_{\alpha\max}$, с	$\Delta\tau$, с	ΔG
1	0	43	0.46	1.60	62.30	0.10	0.10	0.69
2	100	43	0.35	1.45	62.56	0.11	0.22	0.59
3	200	39	0.33	1.43	61.80	0.11	0.20	0.48
4	380	38	0.27	1.36	61.73	0.12	0.31	0.42

$$\Delta G = \frac{\nu_{\alpha_n}^2(T) - \nu_{\alpha_k}^2(T)}{\nu_{\alpha_n}^2(T)}, \quad (1)$$

где $\nu_{\alpha_n}^2(T)$ и $\nu_{\alpha_k}^2(T)$ – значение частоты колебательного процесса при температуре начала и конца аномального излома кривой $\nu = f(T)$ соответственно.

На рис. 3 наглядно представлен метод расчета ΔG и определения $\nu_{\alpha\max}$. В табл. 4 показаны результаты математической обработки полученных экспериментальных данных.

Исходя из данных табл. 4, можно судить об уменьшении величины дефекта модуля ΔG для облученных образцов. Это свидетельствует о существенных изменениях в структуре материала,

разрушении трехмерной сетки и возможном увеличении степени кристалличности, что подтверждается литературными данными по рентгеновской дифракции [1]. На частотной зависимости $\nu = f(T)$ также можно увидеть уменьшение величины $\nu_{\alpha\max}$ – частоты затухающих колебаний в максимуме диссипативных потерь (табл. 4), что связано с изменением как локального дефекта модуля ΔG_{α} , так и упругих характеристик всей системы в целом.

Величина $\nu_{\alpha\max}$ использовалась нами для расчета физико-химических характеристик α -процесса в рамках феноменологического модельного представления о возникновении локальных диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения [22]. Расчет проведен исходя из модели

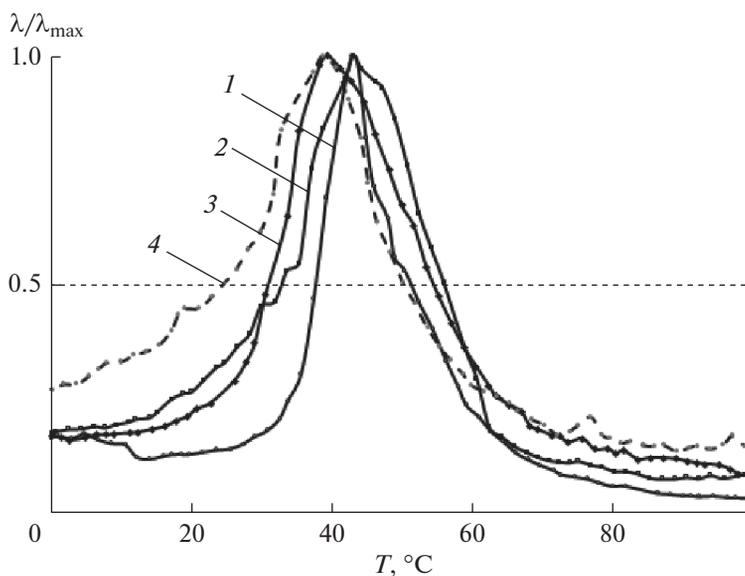


Рис. 4. Температурная зависимость нормированных (приведенных) кривых для α -процесса релаксации ПВС контрольного (необлученного) 1 и подвергнутого ЕВ облучению в дозах 100, 200 и 380 кГр – 2, 3, 4 соответственно.

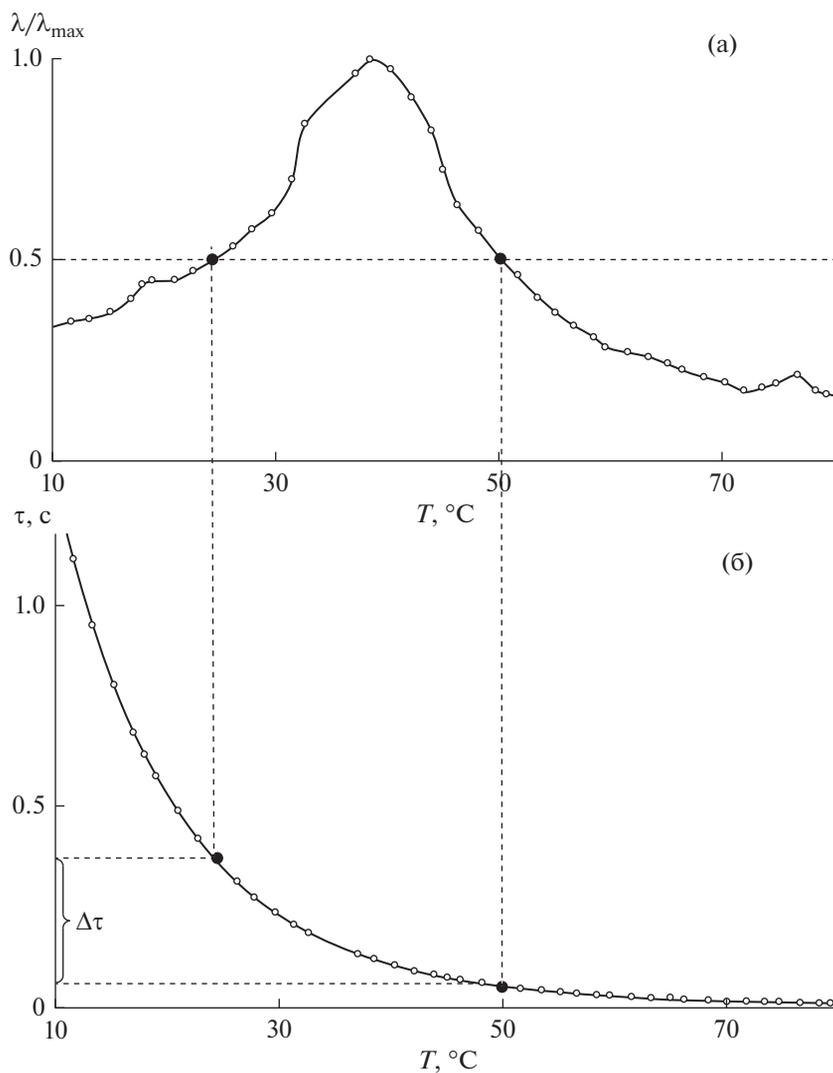


Рис. 5. Приведенный спектр внутреннего трения (а) и спектр времен релаксации (б) α -процесса, для образца ПВС, облученного (ЕВ) дозой 380 кГр. Схематически показано определение $\Delta\tau$ на полувысоте α -пика релаксации.

Таблица 6. Расчет величины дефекта модуля для образцов ПВС при различной дозе γ -облучения

№ п/п	Доза γ облучения кГр	α -процесс				
		$T, ^\circ\text{C}$		диапазон изменения частоты, Гц		дефект модуля ΔG
1	0	34	56	2.1	1.2	0.673
2	750	38	62	2.2	1.3	0.651
3	1500	36	58	1.95	1.3	0.556

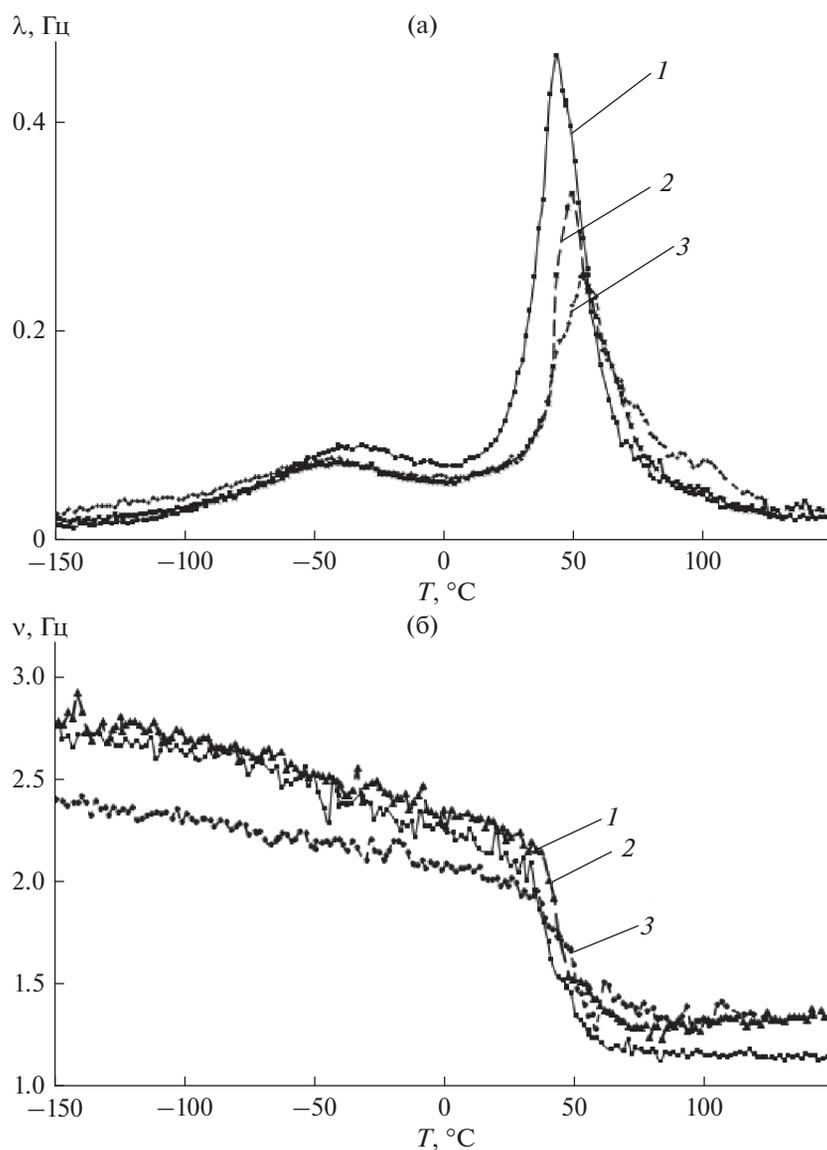


Рис. 6. Спектры внутреннего трения (а) и температурно-частотные зависимости (б) для образцов ПВХ: контрольного необлученного (кривая 1) и для γ -облученных дозой 750 и 1500 кГр (кривые 2, 3 соответственно).

Таблица 7. Физико-химические и физико-механические характеристики образцов ПВХ до и после γ -облучения

№ п/п	Доза γ облучения кГр	$T_{\alpha\text{max}}, \text{К}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	λ_{max}	$\nu_{\alpha\text{max}}, \text{Гц}$	$U_{\alpha},$ кДж/моль	$\tau_{\alpha\text{max}}$	$\Delta\tau$	ΔG
1	0	316.5	43.5	0.460	1.53	62.512	0.104	0.18	0.673
2	750	322.3	49.26	0.330	1.52	63.675	0.105	0.21	0.651
3	1500	325.6	52.58	0.250	1.45	64.458	0.110	0.26	0.556

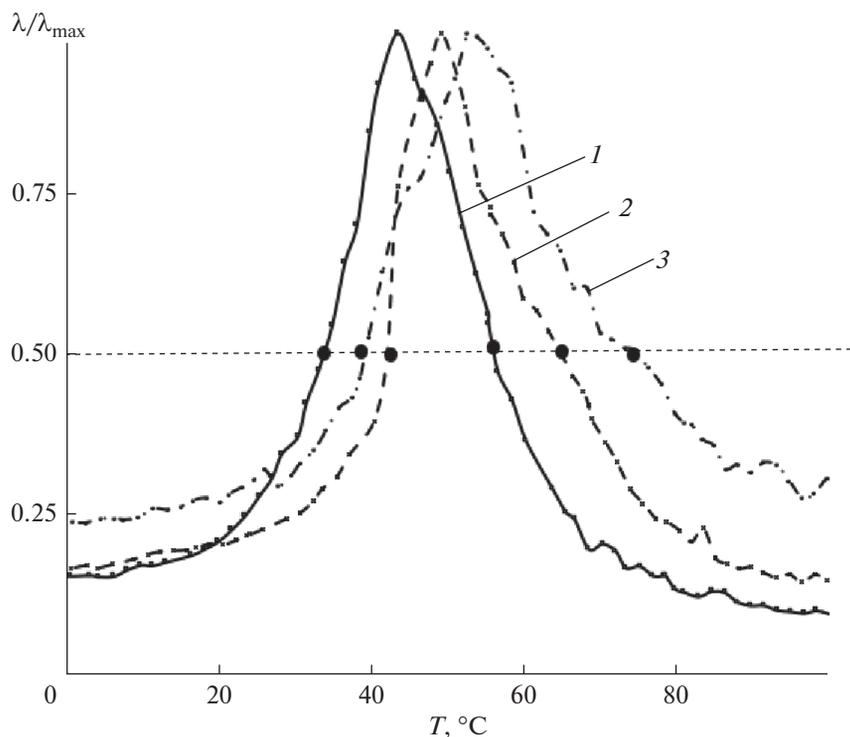


Рис. 7. Температурная зависимость нормированных (приведенных) кривых для α -процесса релаксации ПВХ образцов: контрольного необлученного (кривая 1) и подвергнутого γ -облучению в дозах 750 и 1500 кГр (кривые 2, 3 соответственно).

стандартного линейного тела в соответствии с уравнениями:

$$2\pi\nu\tau_{\max} = 1 \rightarrow \tau_{\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T=T_{\max})}. \quad (2)$$

Тогда для α -процесса релаксации

$$\tau_{\alpha\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T=T_{\alpha\max})}. \quad (3)$$

Рассчитанные по соотношению (3) дискретные значения времени α -релаксации $\tau_{\alpha\max}$ для всех систем (табл. 5) не изменяются с увеличением дозы облучения.

Кроме того, по приведенным нормированным зависимостям $\frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} = f\left(\frac{\tau_i - \tau_{\max}}{\tau_{\max}}\right)$ (рис. 4) может быть качественно дана оценка степени релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации в системе ПВХ при разных дозах облучения, наглядно характеризующаяся разницей времен релаксации ($\Delta\tau$). На рис. 5 схематически изображена схема расчета величины $\Delta\tau$. Результаты таких расчетов представлены в табл. 5 и рис. 8.

Видно, что величина $\Delta\tau$ α -процесса значительно возрастает в облученных образцах.

Энергию активации данного процесса возможно определить из Аррениусовской зависимости времени релаксации τ от температуры в виде

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (4)$$

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha\max}}{\tau_0}. \quad (5)$$

Данные по рассчитанной энергии активации представлены в табл. 3 и на рис. 8.

При сопоставлении $\Delta\tau = f(\Delta T)$ для исходных и облученных образцов ПВХ (табл. 5) количественно показано расширение спектра $H(\tau)$ времени релаксации после облучения, т.е. ЕВ-облучение приводит к структурным изменениям в системе ПВХ, причем эти структурные изменения вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Полученные экспериментальные результаты и математические расчеты количественно показывают расширение $\Delta\tau$ спектра времени релаксации

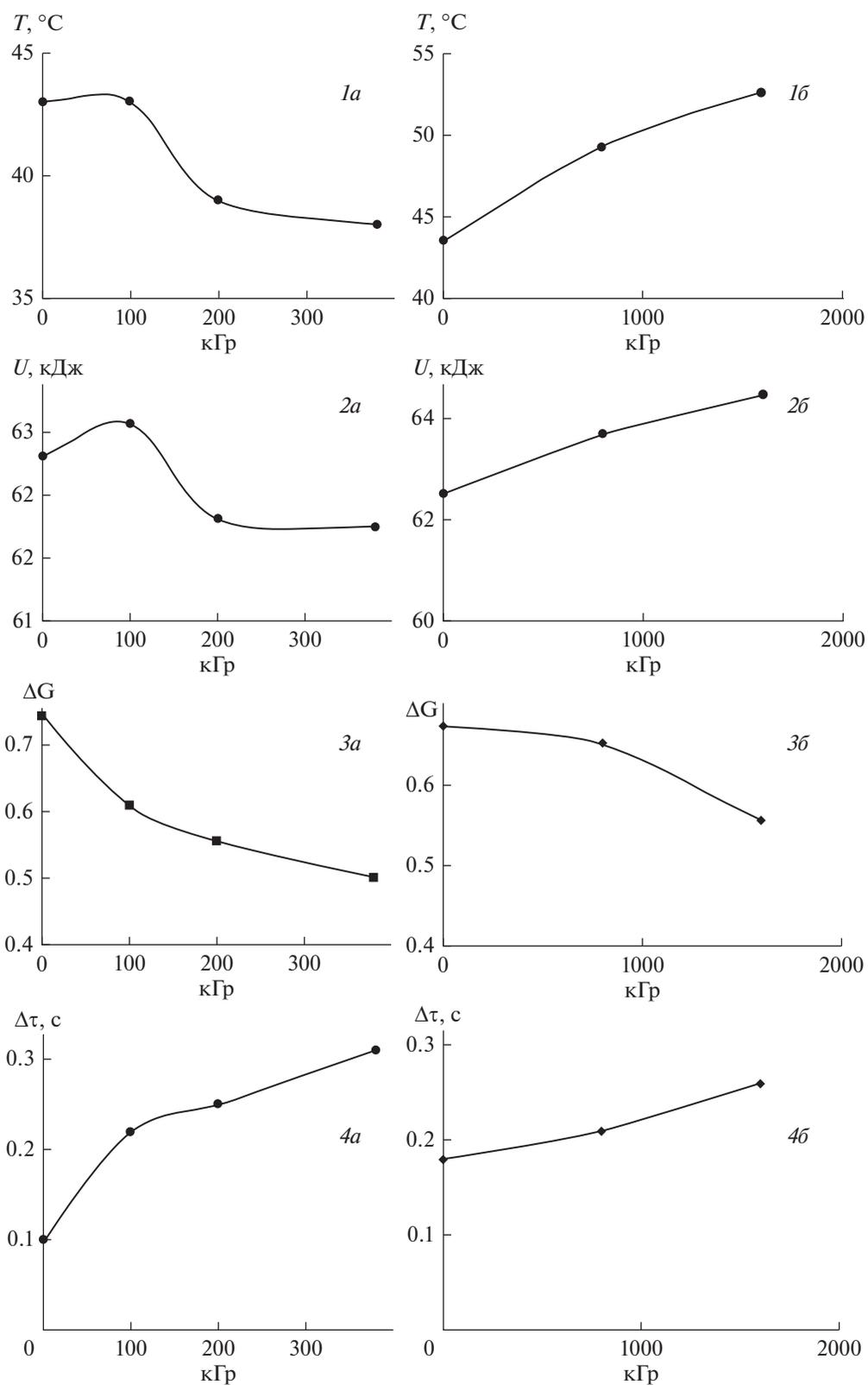


Рис. 8. Зависимость физико-химических и физико-механических характеристик образцов ПВХ, облученных ЕВ и γ -облучением от дозы воздействия. T_{\max} (1а – ЕВ-облучение, 1б – γ -облучение). Энергия активации U кДж/моль (2а – ЕВ-облучение, 2б – γ -облучение). Дефект модуля ΔG (3а – ЕВ-облучение, 3б – γ -облучение). Изменение времени релаксации $\Delta\tau$, с (4а – ЕВ-облучение, 4б – γ -облучение).

при облучении, что вызвано структурными изменениями в исследуемой системе. Структурные изменения вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Аналогичные спектры внутреннего трения, температурно-частотные зависимости для образцов ПВХ, подвергнутых γ -облучению, представлены на рис. 6, 7.

Проведены математические расчеты физико-механических и физико-химических величин, для γ -облученных образцов, также как описано выше для ЕВ облученных образцов. Результаты таких расчетов представлены в табл. 6 и 7.

Сравнительные физико-химические и физико-механические характеристики всех изученных образцов наглядно изображены на рис. 8 (кривые 1а, 2а, 3а, 4а – для образцов подвергнутых ЕВ-облучению, кривые 1б, 2б, 3б, 4б – для образцов, подвергнутых γ -облучению).

Таким образом можно сделать заключение, что ЕВ-облучение вызывает значительное расширение спектра времен релаксации Δt диссипативного α -процесса, связанного с сегментальной подвижностью, и обусловленное частичным обрывом цепей макромолекулы и образованием структурной перестройки. В свою очередь γ -облучение в дозах 750 и 1500 кГр, превышающих максимальную поглощенную дозу в экспериментах с облучением электронным пучком более чем в пять раз, не приводит к сильному увеличению величины Δt , свидетельствующей о релаксационной микронеоднородности.

Наблюдается заметное снижение температуры максимума диссипативных потерь $T_{\alpha\max}$ для ЕВ облученных образцов, тогда как для γ -облученных $T_{\alpha\max}$ незначительно повышается.

Дефект модуля ΔG у ЕВ-облученных образцов значительно снижается, что можно сказать также и об энергии активации U . В тоже время у γ -облученных образцов энергия активации возрастает, при этом образуется более жесткий по своим механическим свойствам и одновременно более однородный по релаксационным характеристикам материал.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию по плану на 2022 год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhat N.V., Nate M.M., Kurup M.B., Bambole V.A., Sabharwal S. // Nuclear Instruments and Methods in

Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2005. V. 237. № 3–4. P. 585.

2. Гришина А.Д. // Доклады АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 129.
3. Allayarov S.R., Confer M.P., Dixon D.A., Rudneva T.N., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Frolov I.A., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Golodkov O.N. // Polymer Degradation and Stability. 2020. V. 181. № 109331.
4. Benlian Wang, Makoto Kodama, Sukekuni Mukataka, Etsuo Kokufuta // Polymer Gels and Network 1998/6.71–81.
5. Шешин Е.П., Денисова Л.В. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 12. С. 170.
6. El-Sawy N.M., El-Arnaouty M.B., Abdel Ghaffar A.M. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2010. V. 49. № 2. P. 169.
7. Ilcin M., Hola O., Bakajova B. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283. № 1. P. 9.
8. Bakajova B., Ilcin M., Hola O., Kucerik J. // J. Radioanal Nucl Chem. 2011. V. 287. P. 449.
9. Iuliana Mihaela, Jipa Marta, Stroescu Anicuta Stoica-Guzun, Tanase Dobre, Sorin Jinga, Traian Zaharescu // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. V. 278. P. 82.
10. Shaima M. Nasef, Ehab E. Khozemy, Elbadawy A. Kattoun, H. El-Gendi // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 137. P. 878.
11. Shechata M.M., Radwan S.I., Saleh H.H., Ali Z.I. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2020. V. 323. P. 897.
12. Cieřla K., Abramowska A. // Radiation Physics and Chemistry. 2021. V. 180. № 109290.
13. Jadranka Ž. Kuljanin-Jakovljević, Aleksandra N. Radosavljević, Jelena P. Spasojević, Milica V. Carević, Miodrag N. Mitić, Zorica M. Kačarević-Popović // Radiation Physics and Chemistry. 2017. V. 130. P. 282.
14. Nouh S.A., Benthami K. // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2018. V. 25. № 3. P. 271.
15. Alhazime A.A., Barakat M.M., Benthami K., Nouh S.A. // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2020. V. 27. № 2. P. 347.
16. Alshahrani B., ElSaeedy H.I., Fares S., Korna A.H., Yakout H.A., Maksoud M.I., Fahim R.A., Ashour A.H., Awed A.S. // J. Mater. Sci: Mater Electron. 2021. V. 32. № 1333.
17. Ghazy O.A., Saleh H.H., Shehata M.M., Hosni H.M., Ali Z.I. // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 191. № 109848.
18. Dai G., Xiao H., Zhu S., Shi M. // Advanced Materials Research. 2014. V. 852. P. 304.
19. Ломовской В.А. Физико-химическая механика основные положения. М: ИФХЭ РАН, 2019. 416 с.
20. Lomovskoy V.A., Abaturova A.N., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A. // Polymer Science. 2015. V. 57. № 2. P. 123.

21. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A.* // *Mechanics of Composite Materials*. 2019. V. 54. № 6. P. 815.
22. *Ломовской В.А., Суворова О.В., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Шатохина С.А., Кулюхин С.А.* // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. № 3. С. 219.
23. *Pavlov Yu.S., Bystrov P.A., Nepomnyaschy O.N.* // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 177. P. 109129.
24. *Bystrov P.A., Pavlov Yu.S., Souvorova O.V., Yakupov I.Yu.* // *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Т. 161. P. 83.
25. *Bystrov P.A., Pavlov Yu.S., Kazyakin A.A., Kozlov A.A.* // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. V. 124. № 6. P. 185.
26. *Lomovskoy V.A., Nekrasova N.V., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Abaturova N.A., Galushko T.B., Corbunov A.M.* // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. V. 30. № 12. P. 685.
27. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 3. С. 224.

УДК 533.924;57.033

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СЕМЯН БАЗИЛИКА ДУШИСТОГО ПЛАЗМОЙ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В АТМОСФЕРЕ АРГОНА НА ИХ ПОСЕВНЫЕ КАЧЕСТВА, МОРФОГЕНЕЗ И ПРОДУКТИВНОСТЬ РАСТЕНИЙ

© 2022 г. А. С. Минич^а, *, С. В. Кудряшов^б, И. Б. Минич^а, Н. Л. Чурсина^а, С. Е. Васильев^а,
А. А. Финичёва^а, А. Ю. Рябов^б, А. Н. Очердько^б

^аФГБОУ ВО “Томский государственный педагогический университет”, ул. Киевская, 60, Томск, 634021 Россия

^бФГБУН “Институт химии нефти СО РАН”, пр. Академический, 4, Томск, 634055 Россия

*E-mail: minich@tspu.edu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 20.05.2022 г.

Изучались посевные качества семян *Ocimum basilicum* “Гвоздичный” после их обработки плазмой барьерного разряда в течение 5, 10, 15 и 20 с в атмосфере аргона, морфогенез и продуктивность растений, выращенных из них. Показано, что обработка семян плазмой повышает их энергию прорастания и всхожесть на 32–97%, величина изменений определяется временем их обработки. Растения, выращенные из семян, обработанных в течение 10 с, отличались интенсивным ростом и повышенной продуктивностью относительно контроля. На конец вегетации они имели большее на 40% число листьев, большую на 28% площадь ассимилирующей поверхности, большую на 21% биомассу надземной части, большую в 3 раза биомассу корней.

Ключевые слова: *Ocimum basilicum*, барьерный разряд, аргон, предпосевная обработка, качество семян, морфогенез, продуктивность

DOI: 10.31857/S0023119322050114

ВВЕДЕНИЕ

Предпосевная обработка семян плазмой электрических разрядов находит все более широкое применение для улучшения предпосевных качеств семян, активации ростовых процессов и повышения продуктивности растений [1–4]. Отмечается, что обработка приводит к модификации поверхности семян и проникновению активных частиц плазмы внутрь семени через семенной слой [5, 6]. Происходит дезинфекция поверхности семян от митоксинов и микробов, улучшается смачиваемость поверхности семян и повышается водопоглощение [1–4, 6–10]. Активные частицы плазмы интенсифицируют использование запасов семени, меняют ферментативную активность и уровень фитогормонов [1, 3, 8, 10, 11]. Все эти процессы могут способствовать более раннему прорастанию и повышению всхожести семян, интенсивному росту и развитию, увеличению продуктивности растений, выращенных из них [1–7]. Отмечается, что изменения посевных качеств семян и морфогенеза растений определяется временем обработки семян плазмой, а величина изменений зависит от вида растения и ее параметров [5, 6, 10, 12, 13].

В сельском хозяйстве объемы производства базилика душистого возрастают. На посевные качества семян базилика, как и других культур, влияет их обработка перед посевом, но в настоящее время в литературе отсутствуют данные об использовании для этого плазмы электрических разрядов.

Цель работы – изучение влияния предпосевной обработки семян базилика душистого плазмой барьерного разряда (БР) в атмосфере аргона на их качество, рост, развитие и продуктивность выращенных из них растений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объектом исследований являлся базилик душистый (*Ocimum basilicum* L.) “Гвоздичный” (производитель семян – ООО “Агрофирма “Се-Дек”, Россия).

Семена обрабатывались в плазмохимическом реакторе с планарным расположением электродов и одним диэлектрическим барьером из стеклотекстолита толщиной 2 мм. Площадь высоковольтного электрода составляла 48 см², величина разрядного промежутка – 2 мм, амплитуда высо-

Таблица 1. Всхожесть и энергия прорастания семян *Ocimum basilicum* L. “Гвоздичный”, обработанных плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона

Время обработки семян плазмой, с	Энергия прорастания, %	Лабораторная всхожесть, %
0 (контроль)	38 ± 5	38 ± 4
5	50 ± 6	50 ± 7
10	75 ± 7	75 ± 6
15	75 ± 7	75 ± 7
20	50 ± 6	50 ± 5

ковольтных импульсов напряжения – 9 кВ, частота повторения – 2 кГц. Заземленным электродом реактора служило основание, выполненное из латуни, а высоковольтным электродом – медная фольга, приклеенная к поверхности диэлектрика из стеклотекстолита. БР инициировался высоковольтными импульсами напряжения, управляемыми генератором, осциллограммы импульсов регистрировались с использованием делителя напряжения, емкостных и токовых шунтов на 2-канальном цифровом осциллографе Tektronix TDS 380 (Tektronix, США). Рассчитанная активная мощность плазмы барьерного разряда при данных параметрах реактора соответствовала ~7 Вт. Разрядный промежуток между электродами объемом 9.6 см³ служил для закладки семян. Во всех экспериментах расход аргона на входе в реактор составлял ~200 мл/мин, температура реактора была постоянной и равнялась 25°C. Принципиальная схема экспериментальной установки, продольное сечение реактора, осциллограммы высоковольтных импульсов напряжения и вольт-кулоновская характеристика БР представлены в работе [13].

Семена, равномерно располагаясь в разрядной зоне реактора, занимали около двух третей площади. До и после воздействия электрическим разрядом семена дополнительной обработке не подвергались. Выбор времени обработки семян плазмой (5, 10, 15 и 20 с – опыт) и аргона в качестве среды, сделан на основании анализа литературных данных. Показано, что продолжительность обработки плазмой определяется естественной способностью семян к прорастанию, зависящего от вида растения [4, 6, 9], а использование плазмы в атмосфере аргона способствует активации ростовых процессов [1, 11, 14].

Семена проращивались и растения выращивались в светокультуре при температуре воздуха 24 ± 1°C под лампами ДНАЗ-150 (ООО “Рефлекс”, Россия) с интенсивностью светового потока 120 Вт/м² и фотопериодом 16 ч – свет, 8 ч – темнота. Семена для выращивания растений высевались в почву, состоящую из чернозема, перегноя и торфа. Контролем служили необработанные плазмой семена и растения, выращенные из них.

За результат анализа лабораторной всхожести и энергии прорастания семян принимались среднеарифметические значения данных анализа четырех проб по 100 семян в каждой при допустимом расхождении результатов, указанных в ГОСТ 12038-84. Семена помещались в чашки Петри, высланные тремя слоями увлажненной дистиллированной водой фильтровальной бумаги, и проращивались. Через 7 сут у растений проводились измерения морфометрических параметров и определялось содержание хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов.

Для определения сырой и сухой биомассы растения вынимались из почвы, корни промывались водой, лишняя влага удалялась фильтровальной бумагой. Для измерения массы сухого вещества растения высушивались в сушильном шкафу при 103°C до постоянного веса. Взвешивание проводилось на электронных аналитических весах Acculab ALC-210d4 (Acculab, USA).

Для определения площади поверхности листьев растений использовалась программа “AreaS” (Самарская государственная сельскохозяйственная академия, Россия). Работа программы основана на сканировании исследуемой фигуры и шаблона с известной площадью, их сравнением с последующим расчетом площади исследуемой фигуры (погрешность не превышает 0.001%).

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях растений определялось на спектрофотометре UV-VIS spectrophotometer Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corporation, Japan) с последующим расчетом по формуле Хольма – Ветшттейна для 100% ацетоновых вытяжек [15].

Оценка достоверности результатов исследований проводилась при уровне надежности 95% (уровень значимости – 0.05). На рисунках и в таблице приведены средние арифметические значения с двухсторонним доверительным интервалом из трех независимых экспериментов, каждый из которых проведен в трех биологических повторностях на 100 растениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка семян базилика БР выбранной продолжительности способствует улучшению их посевных качеств (табл. 1). Более высокая всхожесть у опытных семян может быть связана с гидрофилизацией внешней поверхности семенного слоя за счет увеличения концентрации полярных групп [7], вследствие чего повышается поглощение воды семенами, активизируется протекание биохимических процессов и уменьшается период индукции ответных ростовых реакций [7, 9, 16]. Время обработки семян плазмой в течение 10 и 15 с является, вероятно, оптимальным, так как

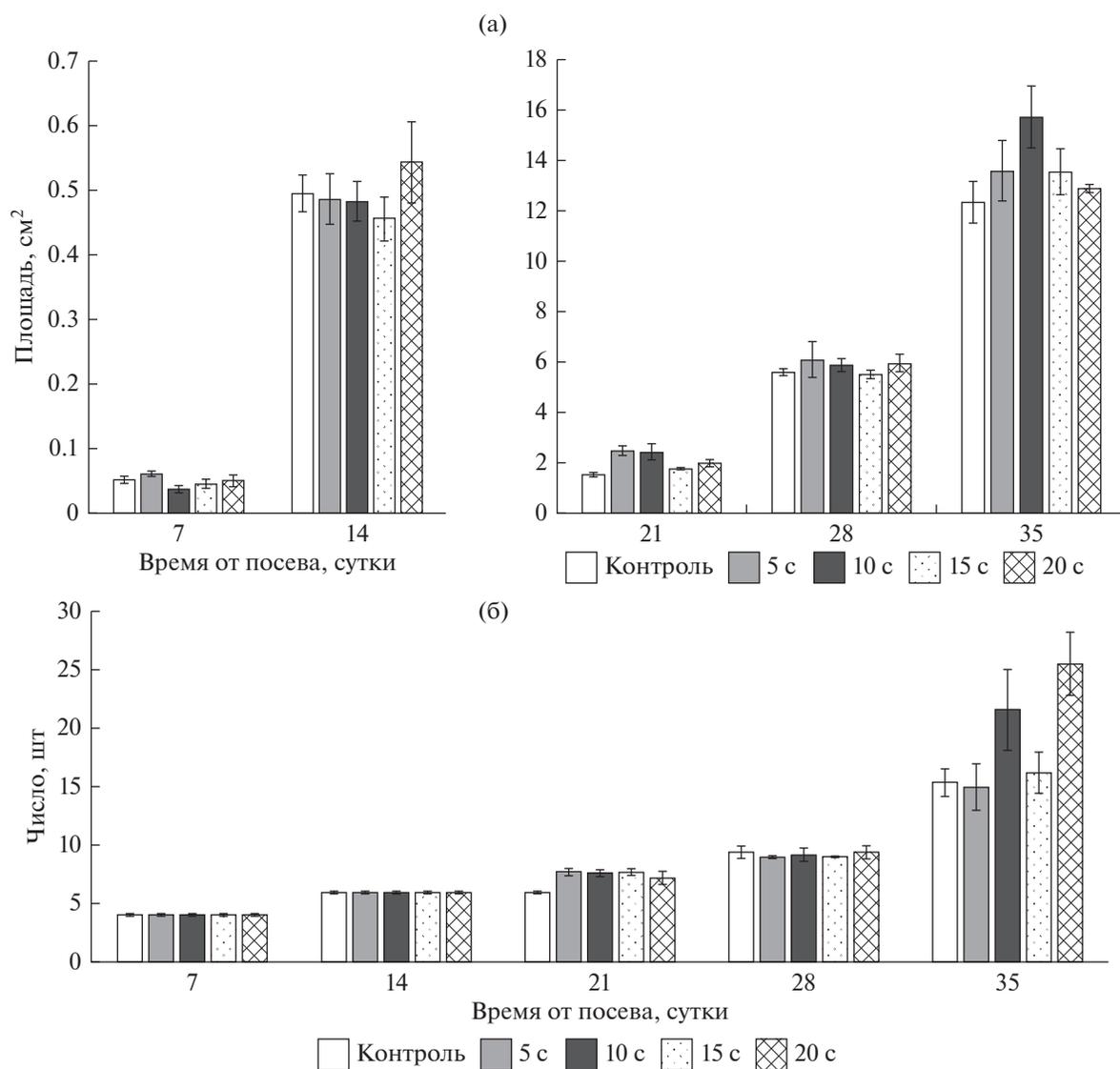


Рис. 1. Динамика площади поверхности листьев (а) и динамика числа листьев (б) растений *Ocimum basilicum* L. “Гвоздичный” при выращивании из семян, необработанных (контроль) и обработанных плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона в течение 5, 10, 15 и 20 с.

наблюдается максимальное повышение всхожести и энергии прорастания.

В первые три недели вегетации изменений в морфометрических параметрах надземной части растений не выявили (рис. 1). Исключение составили 7-суточные растения, выращиваемые из семян, обработанных плазмой в течение 10 с. Площадь поверхности листовых пластинок у данных растений составляла 72% относительно контрольных растений, при этом число листьев достоверно не отличалось. Замедление роста у проростков, вероятно, связано с интенсивным расходом запасов семени в начальный период [9, 13]. Показатели сырой и сухой биомассы надземной части растений коррелировали с величинами площади ассимилирующей поверхности (рис. 2).

В дальнейшем наблюдалась скачкообразная динамика изменения морфометрических показателей надземной части растений. На 21 сутки отметили большее число листьев у всех опытных растений относительно контроля, однако увеличение площади ассимилирующей поверхности наблюдалось только у растений, обработанных плазмой в течение 10 и 15 с. В возрасте 35 сут повышение продуктивности установили только у растений, семена которых обрабатывались плазмой в течение 10 с. Они имели достоверно большее число листьев (на 40.3%) и площадь поверхности листьев (на 27.5%). У растений, семена которых обрабатывались плазмой в течение 20 с наблюдалось увеличение на 65.6% числа листьев относительно контроля. Однако листовые пла-

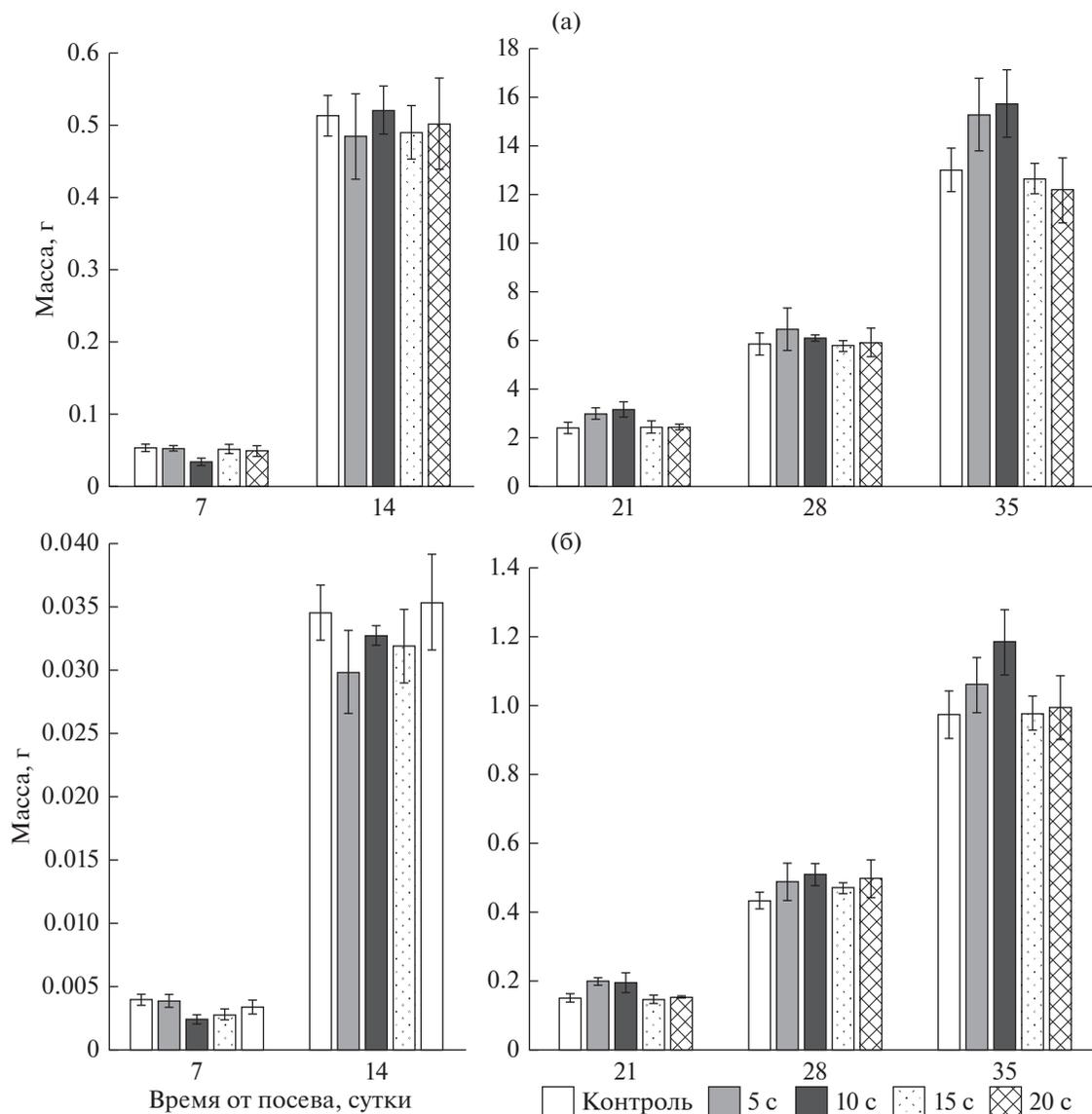


Рис. 2. Динамика сырой (а) и сухой биомассы (б) надземной части растений *Ocimum basilicum* L. “Гвоздичный” при выращивании из семян, необработанных (контроль) и обработанных плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона в течение 5, 10, 15 и 20 с.

стинки отличались меньшим размером, вследствие чего площадь ассимилирующей поверхности, сырая и сухая биомасса надземной части достоверно не различались.

Динамика морфометрических показателей надземной части растений определялась развитием корней (рис. 3). Ранее было показано, что применение плазмы для обработки семян кукурузы влияет на рост первичных корней (длину и биомассу). Активирование или ингибирование роста определялось временем обработки, изменяющего активность антиоксидантных ферментов в корнях растений, особенно на начальном этапе (3–6 дней) [10].

Изменения морфометрических показателей опытных растений относительно контроля не связаны с уровнем накопления фотосинтетических пигментов в их листьях. Такой результат отличается от ранее опубликованных данных, полученных при исследовании влияния плазмы на семена арахиса [17] и салата [13], в которых показано, что интенсификация роста и развития растений сопровождалась увеличением содержания хлорофилла.

Таким образом, на конец вегетации у растений, выращенных из семян, обработанных БР в атмосфере аргона в течение 5, 15 и 20 с, изменений в продуктивности относительно контроля не выявили. Растения, выращенные из семян, обра-

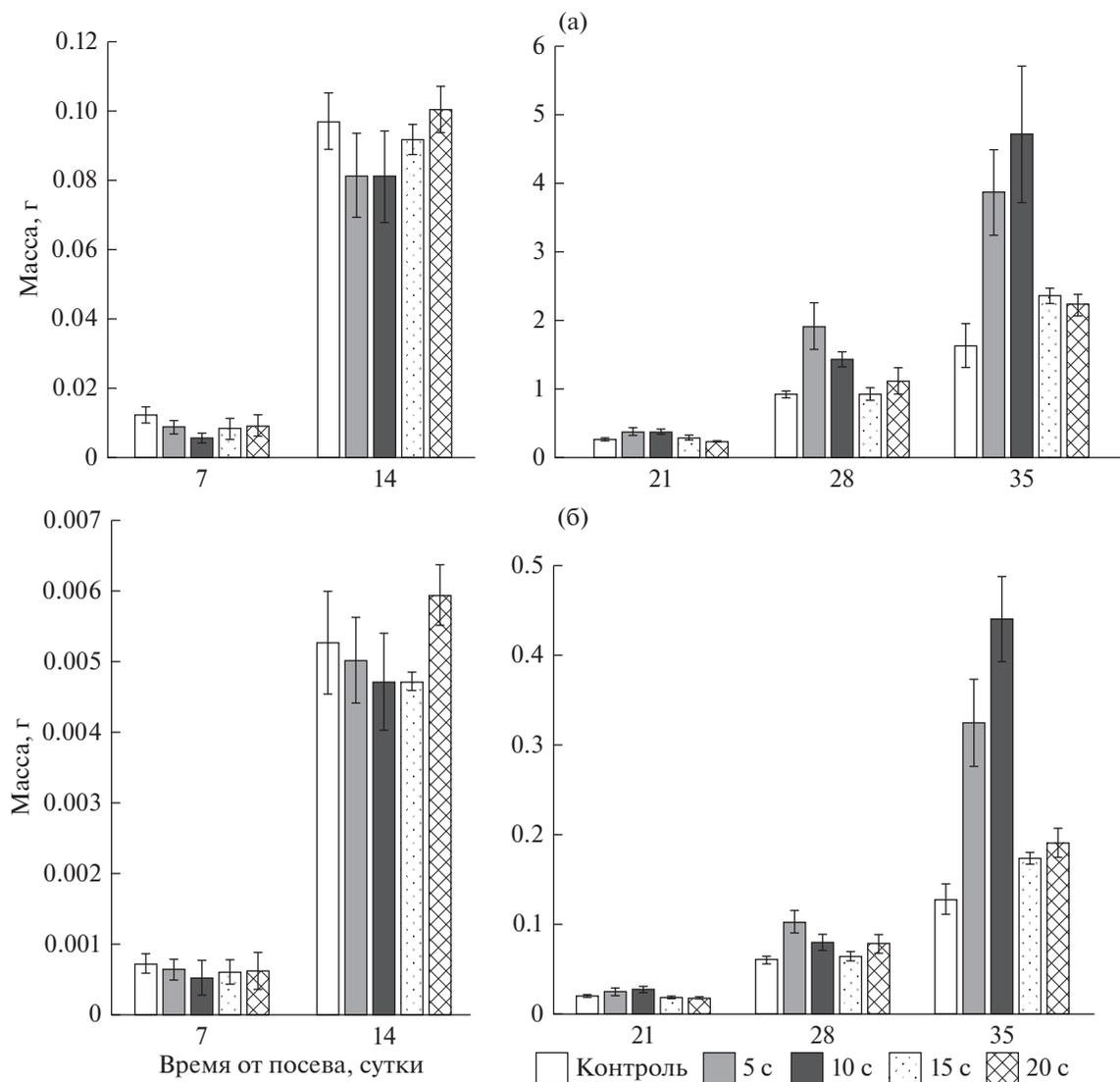


Рис. 3. Динамика сырой (а) и сухой биомассы (б) корней растений *Ocimum basilicum* L. «Гвоздичный» при выращивании из семян, необработанных (контроль) и обработанных плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона в течение 5, 10, 15 и 20 с.

ботанных БР в течение 10 с, характеризовались интенсивным ростом и развитием, повышением продуктивности относительно контроля и других опытных растений. Вероятно, при данном времени обработки происходит проникновение в семя оптимального количества активных частиц из плазмы разряда [1–4]. Это приводит к положительному сдвигу сигнальных путей и некоторых метаболических и биосинтетических процессов [3–6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что 5-, 10-, 15- и 20-секундная обработка семян базилика душистого «Гвоздичный» плазмой БР в атмосфере аргона при активной мощности разряда ~7 Вт

повышает их всхожесть и энергию прорастания на 32–97% по отношению к необработанным семенам. Оптимальным временем обработки семян, позволяющим запустить более активную программу роста и развития растений, является 10 с. У таких растений на конец вегетации увеличивается число листьев на 40.3%, площадь поверхности листьев на 27.5%, соответственно, сырая и сухая биомассы надземной части растений на 21.0 и 21.6%, сырая и сухая биомассы корней в 2.9 и в 3.4 раза. Усиление ростовых процессов и повышение продуктивности растений в опыте не связаны с изменениями уровня накопления фотосинтетических пигментов в их листьях.

Таким образом, БР в атмосфере аргона может использоваться для предпосевной обработки се-

мян базилика “Гвоздичный” с целью улучшения их посевных качеств и повышения продуктивности растений.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Puač N., Gherardi M., Shiratani M. // *Plasma Process Polym.* 2017. e1700174.
2. Ito M., Oh J.-S., Ohta T., Shiratani M., Hori M. // *Plasma Process Polym.* 2017. e1700073.
3. Stolarik T., Henselová M., Martinka M., Novák O., Zahoranová A., Černák M. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35(4). P. 659.
4. Randeniya L.K., de Groot G.J.J.B. // *Plasma Processes Polym.* 2015. V. 12(7). P. 608.
5. Tong J., He R., Zhang X., Han R., Chen W., Yang S. // *Plasma Sci. Technol.* 2014. V. 16(3). P. 260.
6. Šerá B., Špatenka P., Šerý M., Vrchatová N., Hrušková I. // *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2010. V. 38(10). P. 2963.
7. Bormashenko E., Shapira Y., Grynyov R., Whyman G., Bormashenko Y., Drori E. // *Journal of Experimental Botany.* 2015. V. 66(13). P. 4013.
8. Da Silva A.R.M., Farias M.L., Da Silva D.L.S., Vitoriano J.O., De Sousa R.C., Alves-Junior C. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2017. V. 157. 280.
9. Zahoranová A., Henselová M., Hudecová D., Kaliňáková B., Kováčik D., Medvecká V., Černák M. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2016. V. 36(2). P. 397.
10. Henselová M., Slováková L., Martinka M., Zahoranová A. // *Biologia.* 2012. V. 67(3). P. 490.
11. Zhang J.J., Jo J.O., Huynh D.L., Mongre R.K., Ghosh M., Singh A.K., Jeong D.K. // *Scientific Reports.* 2017. V. 7. P. 41917.
12. Lazukin A.V., Serdyukov Y.A., Moralev I.A., Selivonin I.V., Krivov S.A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. 1147(1):012124.
13. Minich A.S., Minich I.B., Chursina N.L., Ivanitskii A.E., Ochered'ko A.N. // *High Energy Chemistry.* 2021. V. 55(3). P. 243.
14. Rehman M.U., Jawaid P., Uchiyama H., Kondo T. // *Archives of Biochemistry and Biophysics.* 2016. V. 65. P. 19.
15. von Wettstein D. // *Experimental Cell Research.* 1957. 12(3). P. 427.
16. Zahoranová A., Hoppanová L., Šimončicová J., Tučeková Z., Medvecká V., Hudecová D., Kaliňáková B., Kováčik D., Černák M. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2018. V. 38. P. 969.
17. Li L., Li J., Shen M., Hou J., Shao H., Dong Y., Jiang J. // *Plasma Science and Technology.* 2016. V. 18. № 10. P. 1027.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 544.774.4:535.37

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ДЛЯ ВНУТРИЗОННОГО
ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ
СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА© 2022 г. Л. М. Николенко^{а, *}, Д. Н. Певцов^{а, b}, С. Б. Бричкин^а^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН,

просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

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

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322050126

Квантово-размерный эффект в коллоидных квантовых точках (ККТ) связан с зависимостью положения электронных уровней энергии от размера наночастицы полупроводника, что в свою очередь проявляется в размерной зависимости энергии межзонного перехода, то есть зависимости спектров поглощения и/или излучения ККТ от их размера [1]. В принципе такой же квантово-размерный эффект в ККТ может наблюдаться и для внутризонных переходов между электронными состояниями либо в зоне проводимости, либо в валентной зоне. Для этого необходимо иметь свободные (незаполненные электронами) уровни в валентной зоне или наоборот заполненные уровни в зоне проводимости. Как было отмечено в работах [2, 3], такая возможность может реализовываться за счет дискретного спектра электронных состояний в ККТ и эффекта “узкого фононного горла” (“phonon bottleneck” effect) [4, 5], который значительно увеличивает время жизни возбужденного состояния и позволяет регистрировать внутризонный излучательный переход.

Внутризонный переход $1S_e-1P_e$ в зоне проводимости возможен при условии, что избыточные электроны в наночастице занимают самое низкое электронное состояние $1S_e$, при этом исходное диамагнитное состояние ККТ может превратиться в суперпарамагнитное состояние [6].

Однако при заполнении зоны проводимости избыточные электроны могут легко вступать в окислительную реакцию с окружающими молекулами воды и кислорода, что не позволяет им оставаться в состоянии $1S_e$. До недавнего времени внутризонные переходы наблюдались лишь для ККТ HgS и HgSe, в которых уровень $1S_e$ находится ниже, чем потенциал восстановления H_2/H_2O , составляющий величину примерно 4.45 эВ. Это

приводит к стабилизации состояния $1S_e$ ККТ HgS и HgSe при обычных условиях на воздухе [7, 8]. В работе [9] продемонстрирована возможность создания фотодетектора на внутризонном переходе ККТ HgSe, работающего в средневолновом ИК-диапазоне 3–5 мкм.

Соединения ртути являются достаточно токсичными, что зачастую ограничивает их практическое использование. Одним из вариантов замены ртути в халькогенидных ККТ является использование ионов серебра. В работах [10, 11] был предложен простой одностадийный способ получения ККТ халькогенидов серебра, позволяющий избежать использования экзотических химических прекурсоров, высоких температур и давлений, при этом химическая реакция идет всего несколько минут. В результате оказалось, что если ККТ Ag_2S и Ag_2Te образуются в их низкотемпературных моноклинных кристаллических модификациях, то ККТ Ag_2Se получают в метастабильной тетрагональной фазе, которая не существует для массивного состояния при комнатной температуре.

Для ККТ Ag_2Se внутризонный переход впервые был обнаружен в работе [12]. В работе [13] показано, что переход от межзонного к внутризонному поглощению происходит при пороговом диаметре ККТ около 5 нм. В данной работе мы также сообщаем об экспериментальном наблюдении размерной зависимости спектров поглощения ККТ Ag_2Se , обусловленных внутризонным электронным переходом $1S_e-1P_e$ в зоне проводимости.

Для синтеза ККТ Ag_2Se были использованы следующие реактивы: олеиламин (80–90%, Acros Organics), тетрахлорэтилен (99%, Acros Organics),

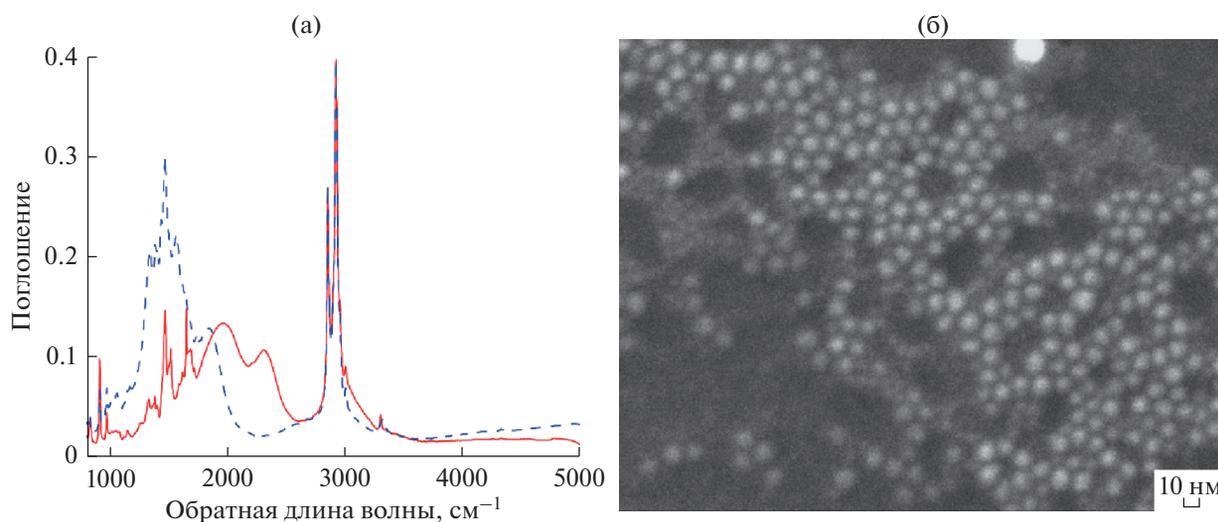


Рис. 1. (а) Спектры поглощения ККТ Ag_2Se в тетрахлорэтилене, полученных после 4 мин синтеза (сплошная красная линия) и после 6 мин (синяя штриховая линия) синтеза. (б) Микрофотография квантовых точек Ag_2Se , полученных в течение 2 мин синтеза, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ТОР (триоктилфосфин, 99%, Sigma–Aldrich), селен (99.99%, Sigma–Aldrich), хлороформ (99.5% с содержанием амилена 0.01–0.02%, Sigma–Aldrich), AgNO_3 (ХЧ, Химмед) и метанол (ХЧ, Химмед).

Синтез ККТ Ag_2Se проводили по методике, описанной в [12]. Согласно этому методу, готовили два раствора прекурсоров – 0.075 М раствор нитрата серебра в олеиламине (100 мг AgNO_3 в 8 мл олеиламина) и 1 М раствор селена в триоктилфосфине (79 мг селена в 0.831 г ТОР). В нагретый до 140°C прекурсор серебра (8 мл) впрыскивали раствор ТОР-Se (0.275 мл). Мольное соотношение серебра к селену составляло 2.2 : 1. Благодаря использованию небольшого избытка прекурсора серебра по отношению к селену происходит “самодопирование” ККТ и как следствие этого заполнение уровня $1S_e$ в зоне проводимости. Синтез проводили в атмосфере аргона. Рост частиц длился 4 мин (Ag_2Se -1) и 6 мин (Ag_2Se -2). В процессе синтеза через 2 мин после его начала брали пробу для анализа. Реакцию останавливали охлаждением на водяной бане до комнатной температуры. Полученные таким образом частицы подвергали постсинтетической обработке: реакцию смесь растворяли в хлороформе, затем частицы осаждали метанолом и центрифугировали в течение 3 мин при скорости 3000 об/мин. Осадок дополнительно промывали метанолом и растворяли в тетрахлорэтилене.

На рис. 1а приведены спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц Ag_2Se в тетрахлорэтилене. В спектрах присутствует характерное для Ag_2Se внутризонное поглощение в среднем инфракрасном диапазоне: длинноволновый

максимум около 2300 см^{-1} (4348 нм) для образцов, полученных в течение 4 мин, и около 1860 см^{-1} (5376 нм) для образцов, полученных в течение 6 мин. Видно, что как и для межзонных переходов, для внутризонных также имеет место размерная зависимость.

Следует отметить, что в спектрах поглощения полученных нами ККТ Ag_2Se наблюдается расщепление полосы внутризонного перехода, которое не было обнаружено в работе [12]. Такое расщепление было интерпретировано в работе [14] как результат асимметричной тетрагональной кристаллической структуры Ag_2Se , которое становится хорошо выраженным, когда нанокристалл меняет свою кристаллическую структуру с кубической на тетрагональную.

Для полученных образцов ККТ методом динамического рассеяния света были измерены гидродинамические диаметры частиц. Для пробы, отобранной через 2 мин после начала синтеза, средний диаметр составил около 10 нм. Поскольку толщина лигандной оболочки составляет около 1 нм, то средний диаметр полученных частиц должен быть равен примерно 8 нм. Этот вывод подтверждается фотографиями со сканирующего электронного микроскопа (рис. 1б), согласно которым средний диаметр частиц с оболочкой составляет приблизительно 10 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245), а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7100 F (Jeol) в ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *A. Alivisatos* // Science. 1999. V. 271. P. 993.
2. *Guyot-Sionnest P., Shim M., Matranga C. et al.* // Phys. Rev. B 1999. V. 60. P. R2181.
3. *Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., McBranch D.W. et al.* // Phys. Rev. B 2000. V. 61. P. R13349.
4. *Bockelman U., Bastard G.* // Phys. Rev. B 1990. V. 42. P. 8947.
5. *Li X., Nakayama H., Arakawa Y.* // Phys. Rev. B 1999. V. 59. P. 5069.
6. *Jeong J., Yoon B., Kwon Y.-W. et al.* // Nano Lett. 2017. V. 17. P. 1187.
7. *Yoon B., Jeong J., Jeong K.S.* // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 22062.
8. *Jeong K.S., Deng Z., Keuleyan S. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1139.
9. *Deng Z., Jeong K.S., Guyot-Sionnest P.* // ACS Nano 2014. V. 8. P. 11707.
10. *Sahu A., Lejun Qi, Moon Sung Kang, Donna Deng, David J. Norris* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6509.
11. *Sahu A. Khare, D. Deng, D. Norris* // Chem. Commun., 2012. V. 48. P. 5458.
12. *Park M., Choi D., Choi Yet al.* // ACS Photonics, 2018. V. 5. P. 1907.
13. *Scimeca M.R., Mattu N., Paredes I.J., Tran M.N., Paul S.J., Aydil E.S., Sahu A.* // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. P. 17556.
14. *Son J., Choi D., Park M. et al.* // Nano Lett., 2020. V. 20. P. 4985.

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ**

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ ПОДКИСЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВ© 2022 г. Е. М. Холодкова^а, А. В. Шапагин^а, А. В. Пономарев^{а, *}^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

По сравнению с необлученными пластиками, радиационное окисление поливинилхлорида и полиэтилентерефталата приводит к ухудшению прочности создаваемых на их основе цементно-полимерных композитов. Основной причиной такого эффекта является радиационно-индуцируемое образование кислот. Соответственно, при иммобилизации пластиков в цементные матрицы следует отдавать предпочтение методам радиолитического модифицирования поверхности, не приводящим к образованию кислотных продуктов, или же методам, совместимым с пост-радиационной нейтрализацией кислотных продуктов.

Ключевые слова: радиационное окисление, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, цемент, прочность

DOI: 10.31857/S0023119322050060

Вопросы рационального обращения с пластиковыми отходами привлекают сегодня повышенное общественное и научное внимание. Одним из перспективных направлений утилизации пластиковых отходов рассматривается их иммобилизация в новые композиционные материалы структурного и неструктурного применения. В частности, крупнотоннажными матрицами для иммобилизации могли бы служить дорожные и строительные материалы на основе цемента или битума [1, 2]. Основным условием успешной иммобилизации пластиков является их совместимость с другими компонентами композитов. Методы радиационной прививочной полимеризации и радиационного окисления выглядят в этой связи весьма привлекательными, поскольку позволяют повышать содержание полярных групп на поверхности пластиковых частиц [2, 3].

Радиационное окисление, как правило, заключается в облучении пластикового порошка на воздухе или в водовоздушной дисперсии и, таким образом, выглядит одним из наиболее простых методов повышения совместимости пластиков с другими материалами [3–5]. Однако продукты радиолитического окисления могут иметь различные функциональные группы и, в частности, группы, способные ухудшать свойства композитов. В настоящей работе рассматривается влияние радиационно-стимулируемого окисления поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) на прочность цементно-пластиковых композитов.

Исследовались воздушно-сухие порошки ПВХ и ПЭТ с размером частиц ≤ 0.1 мм, приготовленные из стандартных бесцветных пищевых контейнеров с помощью режущего измельчителя Powteq FM200 (Япония). Порошки предварительно промывались водой и обезжиривались в этиловом спирте. Источником излучения служил линейный ускоритель LINS-03-350 (RadiaBeam Systems, США) с горизонтальным несцианируемым пучком (3 МэВ энергия электронов, 4 мкс длительности импульса и 50 Гц частота повторения импульсов). Средняя мощность дозы с учетом задержки между импульсами составляла 135 Гр/с. Поглощенная доза составляла 25 кГр. Облучение проводилось при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) в стеклянном сосуде в потоке воздуха (псевдооживленный слой) со скоростью 6 $\text{dm}^3/\text{с}$. Толщина облучаемого слоя составляла 1.3 $\text{г}/\text{см}^2$.

Сравнивалась прочность кубических образцов ($10 \times 10 \times 10$ мм), приготовленных из смеси кварцевого песка (фракция 0.15–0.25 мм) и цемента М500 с массовым отношением 3/1. К смеси добавлялось от 1 до 15 мас. % облученного или необлученного пластикового порошка. После добавления воды и приготовления пасты, образцы помещались в кубические формы, уплотнялись и выдерживались во влажном состоянии 48 ч. После высушивания (3 дня на воздухе) образцы следовали на прочностные испытания, проводимые с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z010 (Германия).

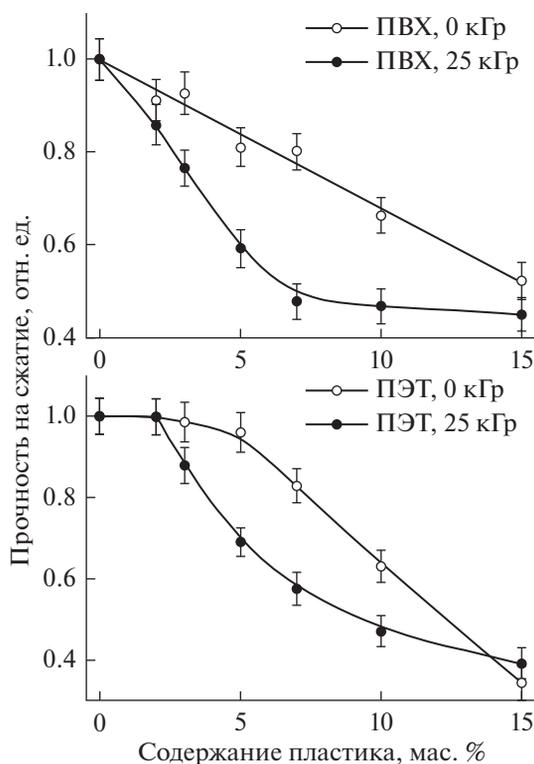


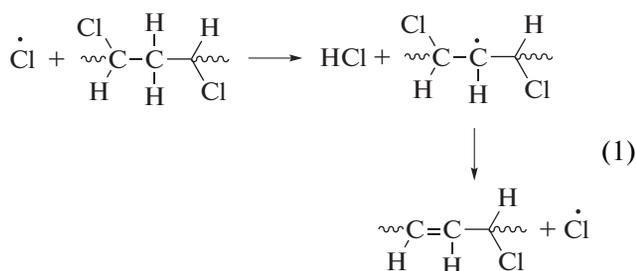
Рис. 1. Прочность на сжатие для цементно-песчаных образцов в зависимости от содержания облученных и необлученных порошков ПВХ и ПЭТ.

Результаты испытаний свидетельствуют, что прочность образцов, содержащих необлученный ПВХ, почти линейно уменьшается с ростом содержания пластика (см. рис. 1). В свою очередь, в образцах на основе необлученного ПЭТ, введение до 3–4% пластика оказывает малое влияние на прочность. Однако более высокое содержание пластика также приводит к почти линейному уменьшению прочности композита. Слабая начальная зависимость прочности от содержания необлученного ПЭТ указывает на возможность его иммобилизации в небольших количествах в цементно-песчаную композицию без особого вреда для прочности.

Облучение обоих пластиков на воздухе оказывает негативное влияние на прочность формируемых из них композитов (см. рис. 1). По сравнению с необлученным ПВХ, убыль прочности композита по мере увеличения содержания облученного пластика увеличивается более чем вдвое. Также существенное снижение прочности наблюдается для облученного ПЭТ. Однако такое снижение начинается при содержании пластика выше $\approx 2\%$. Несомненной причиной такого эффекта являются радиационно-индуцируемые изменения свойств пластиков. Внутри композита

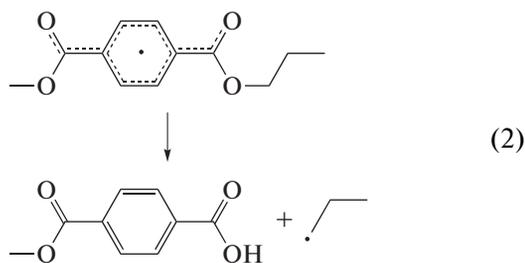
цемент взаимодействует только с поверхностью пластиковых частиц. Соответственно, основной негативный эффект связан с изменением поверхностных свойств пластика, причем в первую очередь свойств, обусловленных окислением.

Среди продуктов окисления особого внимания заслуживают карбоксильные группы и свободные кислоты. Радиационно-стимулируемое окисление большинства пластиков при доступе кислорода приводит к образованию карбоксильных групп [3], что связано с особенностями разложения перекисных радикалов и перекисей. В частности, карбоксильные группы в радиационно-окисленных полиолефинах регистрируются методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ПВХ и ПЭТ относятся к числу пластиков, для которых радиолитическое образование кислот наиболее характерно. С точки зрения радиационной стойкости, ПВХ относится к преимущественно сшивающимся полимерам. Однако сшивание сопровождается элиминированием HCl с выходом от 0.23 до 0.75 мкмоль/Дж в зависимости от условий радиолитического окисления. Образование HCl обусловлено преимущественно реакциями H-отрыва посредством радикалов Cl



Промежуточный алкильный радикал склонен к распаду с элиминированием очередного радикала Cl, что обуславливает возможность цепного развития дегидрохлорирования. В присутствии кислорода, выход HCl возрастает в 2.5–3 раза по сравнению с облучением без доступа кислорода [3].

ПЭТ относится к преимущественно деструктурирующимся пластикам [3]. Главными газообразными продуктами радиолиза являются CO и CO₂. Выход оксидов не превышает 0.025 мкмоль/Дж, однако свидетельствует о важной роли –C(O)O– группы в радиолитической деструкции ПЭТ. В макрорадикале ПЭТ, неспаренный электрон делокализуется между карбонильными группами, окружающими бензольное кольцо. Несоответствие структуры этих участков в макромолекуле и в макрорадикале приводит к конфигурационному напряжению, результатом чего является преимущественный разрыв связи C–O, находящейся в β-положении относительно радикального центра. Таким образом, распад макрорадикала (или катион-радикала) приводит в конечном итоге к появлению концевой карбоксильной группы



Радиолиз на воздухе может также увеличивать образование кислот в результате распада перекисных радикалов [3–5].

Цемент довольно чувствителен к кислотам [6–8]. Типичный клинкер, используемый в производстве цемента, имеет примерный состав 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ и 3% других компонентов. Большинство этих компонентов реакционноспособны по отношению к кислотам. Конечными продуктами взаимодействия цементного камня с кислотой являются гель кремнекислоты, а также

соответствующие соли Ca, Al и Fe. Основное значение имеет образование кальциевых солей, представляющих собой более рыхлые, нестойкие и легко выщелачиваемые водой образования. В частности, при воздействии HCl на соли (где X – заменяемый анион) возникают хлориды



Образование хлоридов в присутствии свободной соляной кислоты в наибольшей степени способствуют рыхлости получаемого цементного камня, прежде всего из-за хлористого кальция. При сравнимых концентрациях, действие кислот или кислотообразующих газов на цементные материалы по силе значительно превосходит действие наиболее агрессивных солей или щелочей [7, 8]. Высокомолекулярные органические кислоты, подобно молочной, уксусной и яблочной кислотам, также оказывают агрессивное воздействие на бетон. Они способны разрушать бетон даже в воздушно-сухом состоянии без участия воды. Естественно, при небольших дозах излучения, когда концентрация кислотных групп на поверхности относительно невелика, взаимодействие цемента с кислотой происходит в локальных областях. Однако роль этих локальных дефектов в понижении прочности существенно увеличивается с ростом концентрации облученного пластика в композите.

Таким образом, при разработке методик имобилизации пластиков в цементные матрицы, следует обращать внимание на подкисление пластиков, т.е. на образование кислотных продуктов радиолиза и радиационно-стимулируемого окисления. Кислоты способны оказывать негативное влияние на прочность получаемых композитов. Соответственно, приоритетной задачей становится поиск путей радиационного модифицирования поверхности пластика, не приводящих к образованию кислотных продуктов, или же путей экономичной нейтрализации кислотных продуктов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (Research Contract No: 24429) с использованием оборудования УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyükköztürk O., White A.E., Short M.P. // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
2. Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 194. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>

3. Woods R., Pikaev A. Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
4. Khusyainova D.N., Shapagin A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 192. P. 109918. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109918>
5. Vcherashnyaya A.S., Mikhailova M.V., Shapagin A.V., Poteryaev A.A., Stepanenko V.Yu, Ponomarev A.V. // High Energy Chem. V. 55. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0018143921040159>
6. Justnes H., Elfgren L., Ronin V. // Cement and Concrete Research. 2005. V. 35. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.022>
7. van Oss H.G., Padovani A.C. // Journal of Industrial Ecology. 2002 V. 6. P. 89. <https://doi.org/10.1162/108819802320971650>
8. Locher F.W. Cement : Principles of production and use, Düsseldorf, Germany: Verlag Bau + Technik GmbH, 2006

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ**

УДК 678.743.41:539.1.04

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО СШИВАНИЯ НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ
АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ СОПОЛИМЕРА
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ**© 2022 г. В. П. Селькин^а, *, С. В. Копылов^б^аИнститут механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси,
ул. Кирова, 32А, Гомель, 246050 Беларусь^бМосковский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва, 107023 Россия

*E-mail: selkin_v@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322050151

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна являются эффективным инструментом повышения механических характеристик полимерных материалов [1]. Используются они и для армирования фторсодержащих полимеров, в частности сополимера тетрафторэтилена с этиленом (ЭТФЭ) [2]. Влияние степени содержания углеродных волокон на механические характеристики композитов на основе матрицы ЭТФЭ рассмотрено в работе [3]. В то же время широко применяемым на практике путем повышения термостойкости и предела текучести ЭТФЭ является его сшивание потоком ускоренных электронов [4]. Однако особенности влияния радиационного модифицирования на механические характеристики наполненных углеродными волокнами композитов с ЭТФЭ-матрицей изучены недостаточно. Цель работы – исследование зависимости предела текучести при растяжении в высокотемпературной области армированного углеродным волокном ЭТФЭ от поглощенной дозы ионизирующего излучения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся отечественный ЭТФЭ – фторопласт-40 (Ф-40) марки П (ТУ 301-05-17-89). Получение композита осуществляли путем его смешивания с волокнами, полученными дроблением на молотковой мельнице углеродного жгута марки Toray 3K T300 производства Toray Industries, Inc. Среднечисловое значение длины волокон составляло около 100 мкм. Как показано в работе [3] данная длина углеродных волокон позволяет обеспечить достаточный армирующий эффект в композитах на основе ЭТФЭ. Образцы изготавливали методом

прессования при температуре 290–300°C и давлении 20 МПа. Размеры образцов: 100 × 10 × 0.5 мм. Радиационное сшивание осуществляли генерируемым ускорителем ЭЛВ-4 излучением электронов с энергией 1.0 МэВ, обеспечивающей их линейный пробег в ЭТФЭ больше, чем толщина испытываемых образцов. Мощность поглощенной дозы – 10⁴ Гр/с. Поглощенную композитом дозу излучения контролировали с помощью пленочных детекторов ДПЭ-50/2000 [5]. Предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 14236 на испытательной машине SHIMADZU Autograph AGS при 200 ± 3°C (максимальная температура эксплуатации радиационно-сшитого ЭТФЭ). Скорость растяжения 10 мм/мин. Выборка по 10 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Установлено, что воздействие потока ускоренных электронов оказывает существенное влияние на высокотемпературный предел текучести армированного углеродными волокнами Ф-40 при всех исследованных степенях наполнения композита (рис. 1). При этом зависимости носят незначительно выраженный экстремальный характер с пиком около 200 кГр. Увеличение предела текучести на начальном этапе можно объяснить повышением плотности трехмерной сетки в Ф-40 с ростом поглощенной дозы [6]. В тоже время после достижения величины поглощенной дозы 200 кГр предел текучести относительно стабилизируется, а в случае с низкой степенью наполнения композита углеродными волокнами (5 мас. %) заметно снижается. Отмеченное уменьшение, по-видимому, обусловлено тем, что эффект радиацион-

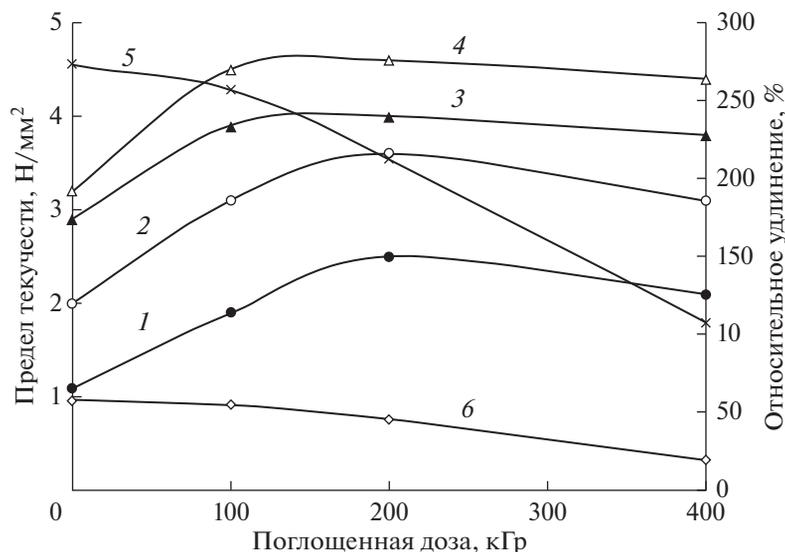


Рис. 1. Зависимость предела текучести при 200°C (1–4) и относительного удлинения при разрыве при 200°C (5, 6) ненаполненного Ф-40 (1) и композитов Ф-40 с 5 (2, 5), 10 (3, 6) и 15 (4) мас. % углеродного волокна от поглощенной дозы потока ускоренных электронов.

ного сшивания нивелируется накапливающимися в материале повреждениями вследствие протекания в нем конкурирующих со сшиванием процессов деструкции. В то же время при высокой степени наполнения волокнами полимерной матрицы (10–15 мас. %) уменьшение менее заметно ввиду значительного армирующего эффекта каркаса из углеродных волокон. По этой же причине и повышение предела текучести у высоконаполненных композитов менее выражено. Так, если для Ф-40 содержащего 5 мас. % волокон предел текучести при облучении до поглощенной дозы 200 кГр увеличивается в 1.8 раз, то для содержащих 10–15 мас. % только в 1.4 раза. В то же время относительное удлинение при разрыве композита с 5 мас. % волокон (кривая 5 на рис. 1) при данной поглощенной дозе сохраняет высокое значение (более 200%). Таким образом, обработка потоком ускоренных электронов Ф-40 с низкой степенью наполнения углеродными волокнами позволяет получить материал, обладающий как высоким высокотемпературным пределом текучести (кривая 2 на рис. 1), так и достаточным относительным удлинением при разрыве, что выгодно отличает его от высоконаполненных (10 и более мас. % волокон) композитов на основе Ф-40, которые изначально обладают низким значением относительного удлинения при разрыве еще больше снижающимся при радиационном воздействии (кривая 6 на рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что обработка потоком ускоренных электронов армированного углеродными волокнами Ф-40 позволяет до 1.8 раз увеличить предел текучести композита при его растяжении в области температур близких к максимальным температурам эксплуатации радиационно-сшитого ЭТФЭ (200°C). При этом модифицирование потоком ускоренных электронов Ф-40 с 5 мас. % углеродного волокна позволяет получить материал превосходящий по комплексу механических характеристик более высоконаполненные композиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. // Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
2. Sina Ebnesajjad // Fluoroplastics. V. 2. Second Edition: Melt processible fluoropolymers. The definitive user's guide and data book. Elsevier. 2015. 766 p.
3. Селькин В.П., Копылов С.В. // Полимерные материалы и технологии. 2021(7). № 2. С. 89.
4. Экструдированные фторполимеры и фторэластомеры компании AGC Chemicals [Электронный ресурс]. <https://www.plastics.ru/pdf/replast/2019/AGC.pdf>.
5. Selkin V., Pleskachevsky Yu., Smirnov V., Gochaliev G., and Rubin B. // Radiation Physics and Chemistry. 1990 (35). № 4. P. 750.
6. Шатова Е.В., Скрозников С.В., Лямкин Д.И. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2012 (26). № 3. С. 30.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

МОДИФИКАЦИЯ РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ
ДИСПЕРСИИ ДНК С ПОМОЩЬЮ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА© 2022 г. М. А. Колыванова^{a, b}, А. В. Белоусов^b, В. А. Кузьмин^a, В. Н. Морозов^{a, *}^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия^b Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
ул. Живописная, 46, Москва, 123098 Россия

*E-mail: morozov.v.n@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322050072

Химический подход к дозиметрии предлагает богатую палитру методов регистрации радиационного воздействия для самых разных задач использования ионизирующего излучения (ИИ) [1]. Одним из них является хирооптический метод: маркером в этом случае выступает оптическая активность чувствительного вещества, регистрируемая с помощью поляриметрии, дисперсии оптического вращения или спектроскопии кругового дихроизма (КД). Учитывая многообразие оптически активных веществ и материалов [2], есть все основания предполагать его перспективность в детектировании ИИ. К простейшим представителям этого класса дозиметрических систем относятся растворы хиральных молекул (например, простых сахаров: сахарозы, глюкозы, арабинозы и др. [3–5]). Однако могут использоваться и более сложные супрамолекулярные системы. Так, например, в недавней работе при проведении облучения на промышленном ускорителе электронов мы показали возможность регистрации высоких доз ИИ (от 20 до 90 кГр) с использованием холестерических жидкокристаллических дисперсий (ХЖКД) ДНК [6]. Эти системы, получаемые в результате конденсации низкомолекулярных ($\leq 1 \times 10^6$ Да) ДНК в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) и высокой концентрации соли [7], обладают выдающимся по интенсивности сигналом КД, просты в приготовлении, дешевы и доступны. Привлекательности их применения в промышленной дозиметрии в значительной мере способствует отечественный опыт разработки компактных дихрометров-анализаторов [8].

Ключевой задачей развития дозиметрических систем на основе ХЖКД ДНК является расширение диапазона регистрируемых с их помощью доз ИИ как в область более низких (\sim Гр), так и в сторону более высоких значений (\sim МГр). Ранее на

примере производных холестерина было показано, что присутствие перехватчика свободных радикалов позволяет существенно снизить изменение оптических свойств этих молекул, вызванных радиационным воздействием [9]. Поэтому с целью исследования возможности влияния на чувствительность ХЖКД ДНК к радиационному облучению в настоящей работе мы провели эксперимент с добавлением в эту систему диметилсульфоксида (ДМСО). ДМСО представляет собой небольшую амфипатическую молекулу, состоящую из гидрофильной сульфоксидной группы и двух гидрофобных метильных групп, и является одним из важнейших апротонных растворителей. Кроме того, он хорошо известен как радиопротектор: противолучевой эффект ДМСО, основанный на перехвате свободных радикалов, был показан во множестве работ *in vitro* и *in vivo* [10–14]. К слову, в этом растворителе хорошо растворяется ПЭГ [15], и в небольших количествах ДМСО не вызывает критических изменений в ХЖКД ДНК.

Процедура приготовления образцов ХЖКД ДНК, а также условия их облучения детально описаны в работе [6]. Концентрации ДНК и ПЭГ в конечной системе составляли 1.2×10^{-4} М и 17 мас. % соответственно. Отметим, что для приготовления образцов в настоящей работе использовался стоковый раствор ПЭГ с концентрацией 34 мас. %. Ранее мы отмечали, что интенсивность сигнала КД системы может заметно снижаться из-за уменьшения осмотического давления раствора полимера в результате ее разбавления [16]. Поэтому для минимизации этого эффекта ДМСО ($\geq 99.8\%$; производства ООО “Компонент-Реактив”, Россия) в концентрации от 0.83 до 5.00 об. % от конечного объема образца (т.е. от 25 до 150 мкл на 3 мл) добавляли в водно-солевой раствор ДНК перед внесением ПЭГ (т.е. перед формированием

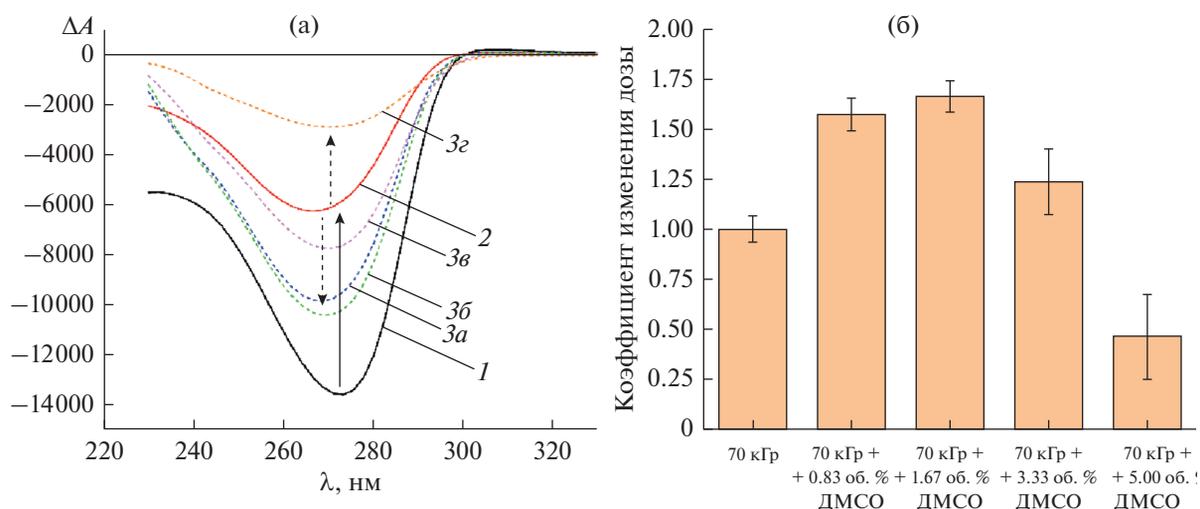


Рис. 1. (а) КД-спектры образцов ХЖКД ДНК: 1 – необлученный, 2 – облученный в дозе 70 кГр в присутствии ДМСО в различных концентрациях: 0.83 об. % (а), 1.67 об. % (б), 3.33 об. % (в), 5.00 об. % (г). (б) Значения коэффициента изменения дозы для образцов ХЖКД ДНК, облученных в дозе 70 кГр в присутствии различных концентраций ДМСО. Стандартные отклонения рассчитаны по пяти независимым измерениям.

дисперсии). Этот путь был выбран поскольку внесение ДМСО в исследуемых объемах в готовую дисперсную систему сопровождалось бы значительно более сильным падением сигнала КД (до $\approx 40\%$ согласно проведенным измерениям). В нашем же случае изменение амплитуды КД-сигнала не превышало 15%.

На рис. 1а представлены спектры КД образцов ХЖКД ДНК, облученных пучком высокоэнергетичных тормозных фотонов с максимальной энергией в спектре равной 7.6 МэВ в дозе 70 кГр в отсутствии и в присутствии ДМСО. В результате облучения интенсивность КД-сигнала ХЖКД ДНК уменьшалась на $\approx 54\%$ по сравнению с необлученным контролем, что с учетом точности пленочной дозиметрии хорошо согласуется с опубликованными ранее результатами [6]. Отметим, что механизм уменьшения оптической активности этой системы под действием ИИ окончательно не определен, однако мы полагаем наличие комплексного влияния радиационно-индуцированного повреждения молекул ДНК и ПЭГ. Поскольку основным компонентом дисперсионной среды является вода, этот эффект, вероятно, обусловлен в первую очередь действием активных форм кислорода (как известно, их вклад в лучевое поражение может составлять до 80–90% [17]). Это подтверждается тем фактом, что добавление в ХЖКД ДНК ДМСО в концентрации от 0.83 до 3.33 об. % приводило к меньшему падению амплитуды сигнала КД: изменения составляли $\approx 27\%$ (0.83 об. %), $\approx 23\%$ (1.67 об. %) и $\approx 43\%$ (3.33 об. %) от исходного значения, что соответствует значениям коэффициента изменения дозы 1.57 ± 0.08 , 1.66 ± 0.08 и 1.24 ± 0.17 соответственно

(данные для всех исследованных концентраций ДМСО представлены на рис. 1б; по аналогии с работой [18] при фиксированной дозе облучения его значение определяли как отношения пиковой интенсивности КД-сигнала в исследуемом образце к облученному в отсутствие радиопротектора). Отметим, что при внесении в систему аналогичных объемов дистиллированной воды противолучевого действия не наблюдалось. Вместе с тем, при увеличении фракции ДМСО до 5.00 об. % было отмечено падение интенсивности сигнала КД до $\approx 22\%$ от величины его исходного значения. Коэффициент изменения дозы в этом случае составлял 0.46 ± 0.10 . Такое поведение системы указывает на конкуренцию двух процессов: снижения чувствительности ХЖКД ДНК к лучевому воздействию за счет нейтрализации продуктов радиолитизации молекулами ДМСО с одной стороны и повышения ее радиочувствительности за счет уменьшения стабилизирующего частицы дисперсии осмотического давления раствора полимера с другой стороны. При небольших концентрациях ДМСО доминирует эффект радиозащиты, однако с ростом его объемной фракции в системе начинает преобладать эффект разбавления.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: 1) добавление в ХЖКД ДНК противолучевых соединений, способных ингибировать протекание радикальных процессов, позволяет уменьшить ее чувствительность к лучевому воздействию и в целом представляет многообещающий способ расширения дозиметрического потенциала этой системы; 2) критическое значение в чувствительности ХЖКД ДНК к облучению имеет осмотическое

давление раствора полимера, изменение которого, по-видимому, может позволить в широких пределах варьировать отклик этой системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975.
2. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Тимофеев В.И. // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 677.
3. Стародубцев С.В., Абляев Ш.А., Генералова В.В. // Атомная энергия. 1960. Т. 8. С. 264.
4. Генералова В.В., Кишиневская М.Б., Вайниток Б.А. // Атомная энергия. 1969. Т. 26. С. 31.
5. Venkataramani R. // Radiat. Eff. 1971. V. 11. P. 15.
6. Колыванова М.А., Klimovich M.A., Shibaeva A.V., Kosheva E.D., Bushmanov Y.A., Belousov A.V., Kuzmin V.A., Morozov V.N. // Liq. Cryst. 2022. In press.
7. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И., Семенов С.В., Кац Е.И. // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. С. 999.
8. Евдокимов Ю.М., Компанец О.Н. // Научное приборостроение. 2018. Т. 28. С. 44.
9. Kerllenevich B., Coche A. // Radiat. Eff. 1978. V. 39. P. 103.
10. Chapman J.D., Doern S.D., Reuvers A.P., Gillespie C.J., Chatterjee A., Blakely E.A., Smith K.C., Tobias C.A. // Radiat. Environ. Biophys. 1979. V. 16. P. 29.
11. Eberhardt M.K., Colina R. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 1071.
12. Goddu S.M., Narra V.R., Harapanhalli R.S., Howell R.W., Rao D.V. // Acta Oncol. 1996. V. 35. P. 901.
13. Hirayama R., Matsumoto Y., Kase Y., Noguchi M., Ando K., Ito A., Okayasu R., Furusawa Y. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 1175.
14. Peng R., Zhang W., Zuo Z., Shan Y., Liu X., Tang Y., Yu Z., Wang L., Cong Y. // Free Radic. Biol. Med. 2020. V. 153. P. 1.
15. Özdemir C., Güner A. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 3068.
16. Морозов В.Н., Климович М.А., Колыванова М.А., Деметьева О.В., Рудой В.М., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 339.
17. Korystov Y.N. // Radiat. Res. 1992. V. 129. P. 228.
18. Detappe A., Kunjachan S., Rottmann J., Robar J., Tsiamas P., Korideck H., Tillement O., Berbeco R. // Cancer Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 4.