

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 1, 2021 г.

ФОТОНИКА

Фотоэффект в органических солнечных элементах на основе фталоцианинов.
III. Захват экситонов с образованием носителей тока

В. А. Бендерский, М. П. Ким

3

ФОТОХИМИЯ

Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства замещенных
в стирильном фрагменте 3-стирилбензо[f]хинолинов

М. Ф. Будыка, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, С. А. Дозморов, В. И. Козловский

13

Фотоизомеризация и перенос энергии в несимметричной бифотохромной диаде
с продольным сдвигом фотохромов – производных 3-стирилбензо[f]хинолина
и оксиметиленовой мостиковой группой

М. Ф. Будыка, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, С. А. Дозморов

25

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Исследование радиолиза дизельного топлива

Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев

39

Влияние гамма-облучения на ИК спектры и “острую” токсичность поливинилового спирта

*С. Р. Аллаяров, Д. В. Корчагин, У. Ю. Аллаярова, Д. А. Диксон, Д. В. Мищенко,
Е. Н. Климанова, И. А. Фролов*

42

Исследование методом ЭПР гамма-облученного поливинилового спирта

*С. Р. Аллаяров, А. В. Акимов, Д. А. Диксон, У. Ю. Аллаярова,
Д. В. Мищенко, И. А. Фролов*

49

Моделирование физико-химического воздействия атомарного кислорода
ионосферы земли на полимеры

В. А. Шувалов, Н. И. Письменный, Н. П. Резниченко, Г. С. Кочубей

54

Влияние нитропроизводных 1,2,4-триазола на радиационно-индуцированное
окисление этанола

*С. Д. Бринкевич, А. Я. Малиборский, И. А. Капусто, Р. Л. Свердлов,
Ю. В. Григорьев, О. И. Шадыро*

60

Радиационно-индуцированные процессы в пленках диазохинон-новолачного
резиста при облучении γ -квантами ^{60}Co

С. Д. Бринкевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, Р. Л. Свердлов

66

ПЛАЗМОХИМИЯ

Синтез и свойства катализатора СО на основе плазмохимического карбонитрида титана,
диоксида титана и палладия

*Н. Н. Вершинин, И. Л. Балихин, В. И. Берестенко, О. Н. Ефимов,
Е. Н. Кабачков, Е. Н. Куркин*

76

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Микропористость полинорборненов по позитронным и сорбционным данным

В. П. Шантарович, В. Г. Бекешев, И. Б. Кевдина, М. В. Бермешев, А. И. Возняк

81

Полимеризация акриловой кислоты и метилакрилата в присутствии перекиси бензоила и динитрилаазиоизомасляной кислоты в интервале температур, близких к комнатной

А. И. Большаков, Д. А. Гордон, Н. С. Емельянова, Д. П. Кирюхин

88

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОНИКА

Энергия низшего триплетного состояния цитозина в растворе воды

С. Н. Цеплина, Е. Е. Цеплин

96

Взаимодействие триплетного состояния модифицированного порфиринового красителя с нитроксильным радикалом

А. Е. Егоров, А. А. Костюков, В. М. Алпатова, В. А. Ольшевская, В. А. Кузьмин

98

УДК 541.141

ФОТОЭФФЕКТ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ. III. ЗАХВАТ ЭКСИТОНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

© 2021 г. В. А. Бендерский^а, *, М. П. Ким^а^аИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Предложена кинетическая модель фотоэффекта в слоях фталоцианинов (Pc), легированных донором D (акцептором A) в концентрации $N_d(N_a)$, образующим один примесный уровень с энергией $E_d(E_a)$ в запрещенной зоне. Фотоэффект обусловлен передачей энергии молекулярных экситонов S_1 нейтральным $A(D)$ и ионизованным $A^-(D^+)$ примесям с образованием электронов и дырок: $S_1 + D(A) \rightarrow D^+(A^-) + e^-(h^+)$ и $S_1 + D^+(A^-) \rightarrow D(A) + h^+(e^-)$. Найдены квазистационарные концентрации носителей тока, заполнение примесных уровней и энергии квази-уровней Ферми, как функции интенсивности света и $E_d, N_d(E_a, N_a)$. Обсуждаются значения констант скорости, обеспечивающие максимум квантового выхода преобразования.

Ключевые слова: фталоцианины, экситоны, легирующие примеси, захват и рекомбинация носителей тока, квазиуровни Ферми

DOI: 10.31857/S0023119321010046

I. ВВЕДЕНИЕ

Общепринятым является утверждение – преобразование поглощенной световой энергии в электрическую в органических солнечных элементах (ОСЭ) включает быстрые начальные стадии образования и захвата молекулярных экситонов (МЭ) примесями. Эффективность этого процесса собирания поглощенной световой энергии определяется отношением скоростей захвата и внутримолекулярной аннигиляции МЭ

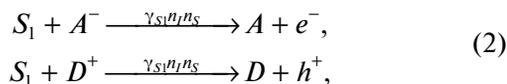
$$Y_S = \left(1 + (\gamma_S \tau_S N_I)^{-1}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где γ_S – константа скорости бимолекулярного захвата МЭ с образованием носителей тока, τ_S – время аннигиляции МЭ по всем каналам, кроме этого захвата, N_I – концентрация примеси. Высокая эффективность преобразования ($Y_S > 0.5$) достигается, когда скорость захвата становится не меньше суммарной скорости гибели МЭ по всем другим каналам.

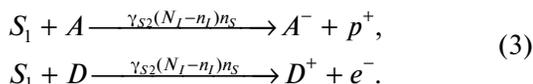
Кинетическая модель, рассмотренная во второй статье этой серии [1, 2], показывает, что высокая эффективность достигается при дополнительных условиях, отличающих материалы, применяемых в ОСЭ, от детально изученных

молекулярных кристаллов, особенно кристаллов полиаценов. Первое из них связано с тем, что время жизни возбужденных электронных состояний в ОСЭ, по крайней мере, на порядок меньше излучательного времени жизни МЭ в кристаллах полиаценов ($< 10^{-10}$ против $> 10^{-9}$ с), что уменьшает эффективность передачи энергии в процессах, ограниченных диффузией, в частности, для контактного захвата МЭ на минимальном межмолекулярном расстоянии ≤ 1 нм. Как показано в [2], эффективная передача энергии в ОСЭ достигается за счет не связанных с диффузией дальнедействующих диполь-дипольных переходов МЭ–примесь, в которых радиус Фёрстера $R_S \approx 4\text{--}5$ нм в несколько раз превышает межмолекулярные расстояния. Но даже при этом объемном захвате МЭ, эффективная передача энергии достигается только в сильно легированных органических фотопроводниках, когда $N_I \geq 10^{18}$ см $^{-3}$, т.е. средние расстояния между примесями не превышают $2R_S$. Второе ограничение эффективности преобразования обусловлено тем, что легирующие примеси, захватывающие МЭ, могут находиться в нейтральном и ионизованном состояниях, относительные концентрации которых зависят от их энергии и скоростей захвата, которые для ионизованных и нейтральных примесей могут быть раз-

личными. Мелкие донорные (D) и акцепторные (A) уровни играют роль ловушек, и захват МЭ (S_1) освобождает захваченные ими носители тока



а нейтральные глубокие уровни, являющиеся центрами рекомбинации, ионизируются, образуя носители тока противоположного знака



Фотостимулированное опустошение заполненных ловушек (2) конкурирует с тепловым, а фотоионизация незаполненных ловушек (3) создает канал генерации, подавляющий рекомбинацию. Отличие (3) от (2) состоит также в том, что в (3) образуются примесные состояния с переносом заряда, в которых заряд примеси и удаленный заряд связаны кулоновским притяжением, тогда как в (2) образуются заряд и нейтральный примесный центр, что подавляет обратные рекомбинационные переходы [1]. Если константы скорости захвата МЭ γ_{S1} и γ_{S2} различны, скорости переходов (2) и (3) зависят от концентраций нейтральных и ионизированных примесей, которые, в свою очередь, зависят от скоростей прилипания и рекомбинации носителей тока. Таким образом, концентрации МЭ и носителей тока, как и заполнение примесных уровней, в ОСЭ оказываются взаимосвязанными. Эта связь ранее не рассматривалась, поскольку экспериментально не определенные константы в (2) и (3) предполагались равными и учитывалось только образование неосновных носителей тока.

В неорганических полупроводниках с межзонным оптическим переходом кинетика фотоэффекта с участием примесных уровней рассматривается с помощью кинетических уравнений и представлений о квазиуровнях Ферми для электронов и дырок. Этот метод позволяет непосредственно определить зависимость фототока и фотоЭДС от параметров примеси [3–6]. Для расчета эффективности ОСЭ необходима более общая кинетическая модель, в которой учитываются два указанных выше канала захвата МЭ и связь концентраций МЭ и носителей тока.

Статья посвящена этим еще не изученным задачам. Мы покажем, что применение обобщенной кинетической модели, в которой концентрации МЭ и носителей тока взаимосвязаны, к сильно легированному органическому фотопроводнику позволяет выявить ряд особенностей фотоэффекта и найти условия, увеличивающие квантовый выход преобразования энергии МЭ в носители тока. Статья состоит из следующих разделов. Во втором разделе суммированы опубликованные данные о фотоэффекте в высоко легированных фталоцианинах (Рс) и ОСЭ на их основе. В третьем

разделе решена задача о заполнении примесного уровня, участвующего в процессах (2) и (3). В четвертом разделе найдена эффективность преобразования энергии МЭ в энергию носителей тока в зависимости от концентрации примеси, констант γ_{S1} и γ_{S2} , и констант прилипания и рекомбинации. Обсуждение и выводы собраны в пятом разделе. Основные соотношения кинетической модели рассмотрены в Приложении на примере сильно легированного фотопроводника при произвольной интенсивности света, вызывающего межзонный переход. Сравнение рассматриваемого в третьем разделе фотоэффекта с двумя каналами захвата МЭ с задачей, рассмотренной в Приложении, позволяет выявить особенности преобразования энергии в ОСЭ.

II. ФОТОЭФФЕКТ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАХ

В [7, 8] обнаружено, что в кристаллах Рс с примесями металлов [9, 10] и молекулярного кислорода возникает линейный по концентрации примеси фотоэффект, при котором, в отличие от термической ионизации МЭ, образуются носители тока только одного знака и квантовый выход слабо зависит от температуры. Проводимость слоев Рс под действием кислорода сначала уменьшается, а затем растет с ростом концентрации примеси. Первоначально кислород, как акцептор, компенсирует донорные состояния, создаваемые примесями металлов, а затем увеличивает концентрацию дырок. Примеси металлов эффективно удаляются при сублимации Рс: по данным атомно-абсорбционного анализа в исследованных слоях MgРс их концентрации до и после повторной сублимации составляют: Al 2×10^{-4} и 5×10^{-5} , Fe 5×10^{-4} и 5×10^{-5} , Na 2×10^{-3} и 2×10^{-4} ат. % соответственно. Легирование металлами производилось при их совместном напылении с Рс. Легирование кислородом осуществляется при температурах 40–160°C и давлении 200–760 тор. Энергии примесных уровней определены в [9] из спектров внешнего фотоэффекта. Фотоионизация доноров наблюдается в области энергий фотонов 3.7–4.7 эВ и ее порог равен 3.3–3.4 эВ. Ток собственной фотоионизации в области 4.9–5.7 эВ определяет работу выхода самого Рс 4.90 ± 0.05 эВ. В слоях, легированных кислородом, порог фотоэмиссии расположен при 4.10 ± 0.05 эВ. Из сопоставления этих данных с независимо измеренными значениями электропроводности и ее энергии активации [8] следует, что в нелегированных слоях уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны ($E_F - E_V \approx 0.95 - 1.00$ эВ), донорный уровень лежит на 0.45 эВ ниже дна зоны проводимости, и при росте концентрации Al от 10^{17} до 10^{18} см $^{-3}$ энергия Ферми возрастает, т.е. $E_C - E_F$ уменьшается от 0.4 до 0.25 эВ. Акцепторный уровень, создаваемый кислородом, располо-

жен на 0.6 ± 0.1 эВ выше вершины валентной зоны. При концентрации акцептора $10^{17} - 10^{19}$ см⁻³ $E_F - E_v$ уменьшается от 0.5 до 0.3 эВ. В слоях H₂Pc, MgPc, ZnPc и CuPc квантовый выход дырок и электропроводность увеличиваются на 2–3 порядка с ростом концентрации кислорода в указанном интервале. Строение примесных центров, создаваемых кислородом и металлами, не были изучены, хотя было предположено, что донорами являются не отдельные атомы, а кластеры металлов. Измерения легирования Pс органическими акцепторами – тетрацианэтиленом (TCE) и тетрацианхинодиметаном (TCNQ), показали, что рост электропроводности и фотопроводимости достигает 5–6 порядков, а $E_F - E_v$ уменьшается до 0.20–0.18 эВ.

Современные исследования работы выхода и сродства к электрону слоев Pс осуществляются методами фотоэмиссионной, обратной фотоэмиссионной УФ и рентгеновской спектроскопии [11–13], обеспечивающими возможность измерений работы выхода, сродства к электрону и энергий примесных уровней. Результаты [11–13], подтвердив основные результаты предыдущих исследований (в частности, [7–10]), значительно расширили возможности измерений, повысили их точность и позволили изучить легирование Pс различными неорганическими и органическими акцепторами, установив условия направленного получения материалов с высокой эффективностью. Поскольку изменение ширины запрещенной зоны в Pс различных металлов меньше 0.1 эВ, что не превышает ошибки измерений, обусловленной поверхностными изгибами зон, можно предположить, что энергии примесей в различных MePс совпадают в тех же пределах.

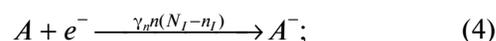
Первые лабораторные образцы ОСЭ на основе фталоцианинов магния, легированного металлами и кислородом с КПД преобразования до 1%, были созданы в 1970 г. [10]. Для двухслойной конструкции с плоским гетеропереходом, содержащей CuPс (донор) и PV (тетракарбоксил бисбензимидазол перилен) как акцептор КПД в 1% был достигнут в 1985 г. [14]. В двухслойной структуре CuPс–рубрен КПД достиг 5.6% [15]. В течение последних 20 лет эффективность ОСЭ постоянно повышалась, благодаря использованию новых пространственно неоднородных структур и многокомпонентных составов: каскадов *pn*-переходов [16], *pin*-структур [17], объемных гетеропереходов [15], слоистых донорно-акцепторных переходов [18], ламинированных донорно-акцепторных гетеропереходов [19], слоев, блокирующих аннигиляцию экситонов, не связанную с образованием носителей тока [20], легирования комбинациями органических примесей [21], кластерами металлами и оксидов [22], контроля поверхности электродов и состава, размеров и упаковки наноразмерных агрегатов [23–34] и уже достигла 14%.

Исходя из истории развития теории неорганических полупроводниковых устройств, теоретическое описание ОСЭ должно опираться на решение последовательности модельных задач, среди которых одной из первых является кинетическая модель превращения МЭ в носители тока. В этой статье мы рассмотрим простую модель, близкую к модели Вигнера–Зейтца, в которой это превращение происходит в одинаковых ячейках, содержащих одну молекулу примеси, захватывающую МЭ, образующиеся при поглощении света основным веществом. При концентрациях примеси $10^{17} - 10^{18}$ см⁻³ радиус ячейки соизмерим с радиусом захвата МЭ [2]. В многокомпонентных ОСЭ однородное пространственное распределение носителей тока и заполнения примеси нарушается в масштабе длины дебаевского экранирования. Такие задачи являются очевидным обобщением модели, рассмотренной в этой статье.

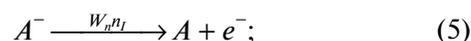
III. ПРИЛИПАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Помимо процессов (2) и (3), зависящие от времени концентрации свободных и захваченных примесью электронов и свободных дырок в фотопроводнике с одним нейтральным акцепторным состоянием *A* с плотностью N_I и энергией E_I в запрещенной зоне ($E_v < E_I < E_c$) определяется следующими переходами, не связанными с захватом МЭ:

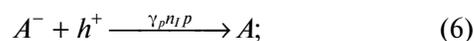
бимолекулярный захват свободного электрона примесью, переходящей в отрицательный ион A^-



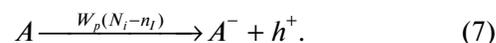
тепловое мономолекулярное возбуждение заполненного примесного уровня A^- , возвращающее электрон в зону проводимости



бимолекулярная рекомбинация захваченных электронов и свободных дырок



тепловое мономолекулярное возбуждение незаполненных примесных уровней с образованием захваченных электронов и свободных дырок



Аналогичная совокупность процессов описывает захват дырок и их рекомбинацию с участием донорного уровня. При постоянной интенсивности света концентрация МЭ, участвующих в (2) и (3), зависит от заполнения примесного уровня

$$n_S = I \tau_S (1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \quad q_1 = \gamma_{S1} N_I \tau_S, \quad (8)$$

$$q_2 = \gamma_{S2} N_I \tau_S, \quad y_2 = n_I / N_I,$$

учитывает внутримолекулярную аннигиляцию и оба процесса захвата МЭ. Концентрации носителей тока n и p и заполнение примесных состояний ($y_2 = n_I/N_I$) описываются тремя уравнениями баланса, аналогичными рассмотренным в Приложении с заменой межзонных переходов процессами с участием МЭ

$$\begin{aligned} \dot{n} &= IF_1 - \gamma_0 np - \gamma_n n(N_I - n_I) + W_0 n_I \times \\ &\quad \times \exp(-\beta(E_c - E_I)), \\ \dot{n}_I &= -IF_1 + IF_2 + \\ &+ \gamma_n n(N_I - n_I) - W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) - \\ &- \gamma_p n_I p + W_0(N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)), \\ \dot{p} &= IF_2 - \gamma_0 np - \gamma_p n_I p + W_0(N_I - n_I) \times \\ &\quad \times \exp(-\beta(E_I - E_v)), \end{aligned} \quad (9)$$

где $W_0 = 1/2\pi\beta\hbar$ – частотный фактор термически активированных процессов (5) и (7). Функции F_1 и F_2 зависят от заполнения примесного уровня

$$\begin{aligned} F_1 &= q_1(1 - y_2)(1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \\ F_2 &= q_2 y_2(1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \quad q_{1(2)} = \gamma_{1(2)} N_I \tau_S. \end{aligned} \quad (10)$$

В полупроводнике с межзонным оптическим переходом $F_1 = F_2 = 1$. В дальнейшем анализе, как обычно, не учитывается бимолекулярная рекомбинация свободных носителей тока, скорость которой мала по сравнению с процессами (4)–(7), а константы скорости бимолекулярных процессов (4) и (6), ограниченные диффузией носителей тока, предполагаются равными ($\gamma_n = \gamma_p = \gamma$). В этом приближении переход к безразмерным переменным

$$\begin{aligned} \tau &= \gamma N_I t, \quad n = I/\gamma N_I y_1, \quad n_I = N_I y_2, \\ p &= I/\gamma N_I y_3 \end{aligned} \quad (11)$$

позволяет представить (9) как систему нелинейных уравнений с параметрами:

$$\begin{aligned} \alpha &= \gamma N_I^2/I, \quad Q_1 = \frac{W_0}{I} N_I \exp(-\beta(E_c - E_I)), \\ Q_2 &= \frac{W_0}{I} N_I \exp(-\beta(E_I - E_v)) \end{aligned} \quad (12)$$

и q_1, q_2 . В (12) Q_1 и Q_2 зависят от энергии примесного уровня, α определяет масштаб заполнения примеси и концентраций носителей тока. Из (9)–(12) следует

$$\begin{aligned} dy_1/d\tau &= F_1 - y_1 + (y_1 + Q_1)y_2, \\ \alpha dy_2/d\tau &= \\ &= -F_1 + F_2 + Q_2 + y_1 - (y_1 + Q_1)y_2 - y_2(y_3 + Q_2), \\ dy_3/d\tau &= F_2 + Q_2 - y_2(y_3 + Q_2), \end{aligned} \quad (13)$$

показывает, что квазистационарное решение справедливо, если

$$\alpha \gg 1 \quad (14)$$

и описывает изменения концентраций носителей тока в условиях медленно изменяющегося заполнения примесного уровня ($dy_2/d\tau \sim \alpha^{-1}$) и сум-

марной концентрации свободных и захваченных электронов, равной концентрации дырок

$$y_1 + \alpha y_2 = y_3. \quad (15)$$

Условие (14) выполняется вплоть до максимальной интенсивности солнечного света ($I \leq 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) и начиная с минимальных концентраций примеси, применяемых в ОСЭ ($N_I \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Квазистационарное заполнение примесного уровня описывается уравнением

$$\begin{aligned} \alpha y_2^3 - (\alpha + Q_2 - Q_1)y_2^2 - (F_1(y_2) + F_2(y_2) + \\ + 2Q_2)y_2 + F_2(y_2) + Q_2 = 0 \end{aligned} \quad (16)$$

в котором, как следует из (12), параметры Q_1 и Q_2 экспоненциально уменьшаются с ростом $E_c - E_I$ и $E_I - E_v$. Из (12) следует, что при $F_1 = F_2$ в широкой области энергий заполнение примесного уровня характеризует один параметр, являющийся комбинацией кинетических констант

$$Q_0 = \frac{W_0 N_I}{I} \exp(-(E_c + E_v)/2k_B T). \quad (17)$$

Как и при межзонном переходе, рассмотренном в Приложении, зависимость $y_2(E_I)$ включает области низкого и высокого заполнения I и III, разделенные широкой промежуточной областью II, в которой заполнение не зависит от энергии и равно y_2^* . Наличие двух каналов захвата МЭ приводит к тому, что вместо постоянного значения $y_2^* \approx 1/2$, заполнение в II возрастает с ростом q_2/q_1 от 0 до 1 с ростом q_2/q_1 (рис. 1а по сравнению с рис. 1б). Из (10) и (16) следует уравнение для y_2^*

$$y_2^3 - y_2^2 - \frac{F_1 + F_2}{\alpha} y_2 + \frac{F_2}{\alpha} = 0 \quad (18)$$

приближенное решение которого при $\alpha \gg 1$ имеет вид

$$y_2^* \approx \frac{1 + q_1}{q_2 - q_1} \left(\left(1 + \frac{4(q_2 - q_1)(q_2 - q_1 - 1)}{(1 + q_1)^2 \alpha} \right)^{1/2} - 1 \right). \quad (19)$$

В области I $y_2 < y_2^*$, а в области III увеличивается от y_2^* до 1. Концентрации носителей тока связаны с заполнением

$$y_1 = \frac{F_1 + Q_1 y_2}{1 - y_2}, \quad y_3 = y_1 + \alpha y_2. \quad (20)$$

Согласно (19) и (20), отношение концентраций основных и неосновных носителей тока в II пропорционально $\sqrt{\alpha} \gg 1$, а в I и III концентрации одного порядка при малом и близком к 1 заполнении соответственно, как и на рис. 2а.

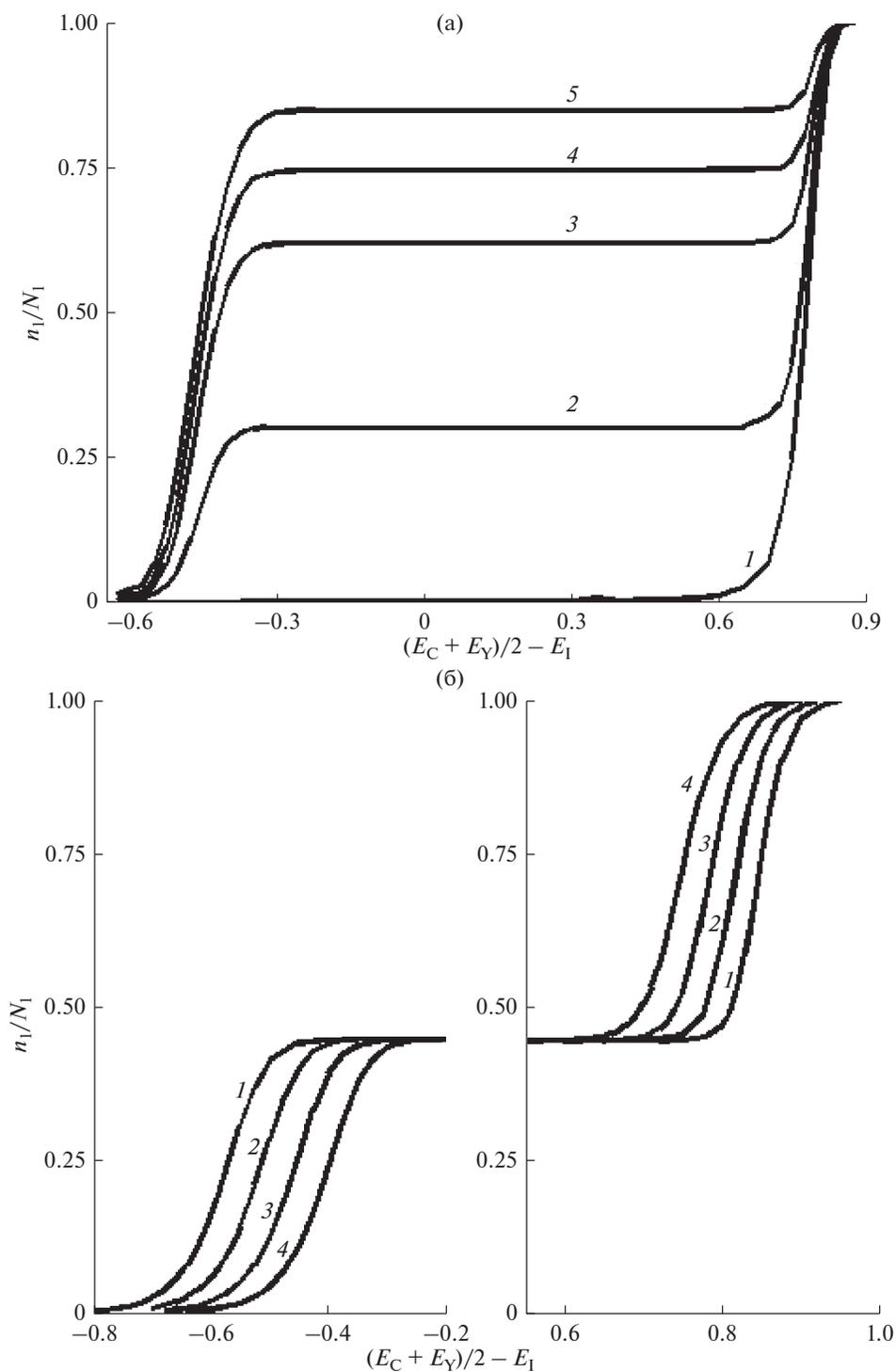


Рис. 1. (а) Зависимость заполнения примесного уровня от его энергии. E_I отсчитывается от середины запрещенной зоны. $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^2$, $q_1 = 0.5$, $q_2 = 0.5$, 1, 2, 3, 5 (кривые 1–4 соответственно). (б) Заполнение примесного уровня как функция его энергии, отсчитываемой от середины запрещенной зоны. $I = 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $Q_0 = 10^{-a}$, $a = 9, 8, 7, 6$ (кривые 1–4 соответственно). $\alpha = 10^3$.

IV. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОВ В ЭНЕРГИЮ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

В рассматриваемой схеме фотоэффекта (2)–(7), исходное соотношение (1) следует заменить, учитывая квантовый выход в каждом из каналов захвата МЭ. Их сумма определяет эффективность преобразования поглощенной световой энергии в энергию носителей тока при переходах (2) и (3)

$$Y = Y_1 + Y_2, \quad Y_1 = \frac{q_1(1 - y_2)}{1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2}, \quad (21)$$

$$Y_2 = \frac{q_2 y_2}{1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2}.$$

Из сравнения (1) и (21) следует, что квантовый выход захвата в принятой и рассматриваемой нами модели одинаков, когда $q_1 = q_2 = 1$ и $Y_S = 1/2$ при $\gamma_1 N_1 \tau_S = 1$. Основной рост Y_2 и Y при уменьшении Y_1 происходит в области II при $q_2 \geq 5$ (рис. 2). Эффект мал в областях I и III. В согласии с (19), квантовый выход в канале (3) уменьшается с ростом α . Энергетический квантовый выход в обоих каналах равен отношению свободных энергий (разностей начальной и конечных энергий) к энергии МЭ

$$Y_E = \varepsilon_1 Y_1 + \varepsilon_2 Y_2, \quad \varepsilon_1 = \frac{E_c - E_I}{E_S}, \quad \varepsilon_2 = \frac{E_I - E_v}{E_S}. \quad (22)$$

В отличие от Y_S , энергетический квантовый выход зависит от энергии примесного уровня даже при $q_1 = q_2 = 1$, поскольку

$$\varepsilon_{1(2)} = E_S^{-1}(\Delta/2 \pm x), \quad (23)$$

где x – энергия примесного уровня, отсчитываемая от середины запрещенной зоны.

Фотоионизация мелких заполненных электронных ловушек в канале (3) становится энергетически невозможной при $x < \Delta/2 - E_s$, а при $x > E_s - \Delta/2$ исчезает канал (2). Решение кинетической задачи позволяет найти Y_E и, тем самым, установить зависимость эффективности преобразования от энергии примесного уровня. Результаты расчета приведены на рис. 3. Сначала рассмотрим случай $q_1 = q_2 = 1$ (кривая 1), когда, согласно (1), $Y_S = 1/2$ и зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$, как следует из (21)–(23), имеет вид

$$Y(x, 1, 1) = (\Delta/2 + x - 2xy_2)(E_S + \Delta/2 + x - 2xy_2)^{-1}. \quad (24)$$

Уравнение (24) показывает, что при $\alpha \gg 1$ энергетический квантовый выход линейно растет с ростом x в области II, где заполнение приблизительно постоянно, $y_2 \approx y_2^* \ll 1$, достигает максимума в области перехода из II в III и быстро

уменьшается в III из-за роста заполнения, $y_2 \gg y_2^*$ (см. рис. 1). Зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$ с узким максимумом сохраняется в интервале $1 \leq q_2 \leq 5$ (кривая 2).

Поскольку максимум квантового выхода расположен на границе между областями II и III, его значение незначительно уменьшается с ростом α .

Зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$ резко изменяется при $q_2 \geq 10$, где квантовый выход увеличивается в широкой области энергий примесного уровня ($-0.5 \leq x \leq 0.5$) до 0.35–0.45 (кривые 2–5). При $q_2/q_1 \gg 1$ высокий квантовый выход возникает, когда квазиуровень Ферми близок к энергии примеси $E_F \approx E_I$ и заполнение близко к 1/2. Резкий спад происходит в областях I и III, где E_F переходит в интервалы $[E_I, E_c]$ и $[E_v, E_I]$ соответственно. Как и при $q_1 = q_2 = 1$, квантовый выход преобразования в области II незначительно (в пределах 0.40–0.45) изменяется при изменении α от 10^2 до 10^4 . Рост $q_2 \gg q_1$ соответствует доминирующему переходу (3) по сравнению с (2).

Когда оба перехода обусловлены диполь-дипольным взаимодействием экситон-примесь, указанное увеличение вероятности перехода (3) достигается увеличением радиуса Фёрстера для иона $A^-(D^+)$ по сравнению с $A(D)$ в 1.5–1.8 раз [2]. Изменения радиуса захвата МЭ различными примесями от 2 до 5 нм наблюдаются в сильно легированных веществах, применяемых в ОСЭ. Другая возможность увеличения q_2/q_1 связана с увеличением времени жизни МЭ за счет подавления их поверхностной аннигиляции [20–23]. Увеличение скорости захвата МЭ ионами по сравнению с нейтральными примесями молекулами становится возможным, если перекрывание спектра флуоресценции основного вещества со спектром поглощения иона больше, чем нейтральной примеси.

V. ВЫВОДЫ

1. Предложена обобщенная кинетическая модель образования носителей тока при захвате молекулярных экситонов примесями в сильно легированных органических фотопроводниках. Модель учитывает два канала захвата примесями, находящимися в начальном нейтральном и заполненном ионизованном состоянии. В отличие от общепринятой модели фотопроводимости при межзонном переходе, в рассмотренной модели вероятность захвата зависит от энергии и заполнения примесного уровня.

2. Модель позволяет найти квазиравновесные концентрации носителей тока в зависимости от значений обобщенных безразмерных параметров (12), являющихся комбинациями констант скорости аннигиляции экситонов, прилипания и ре-

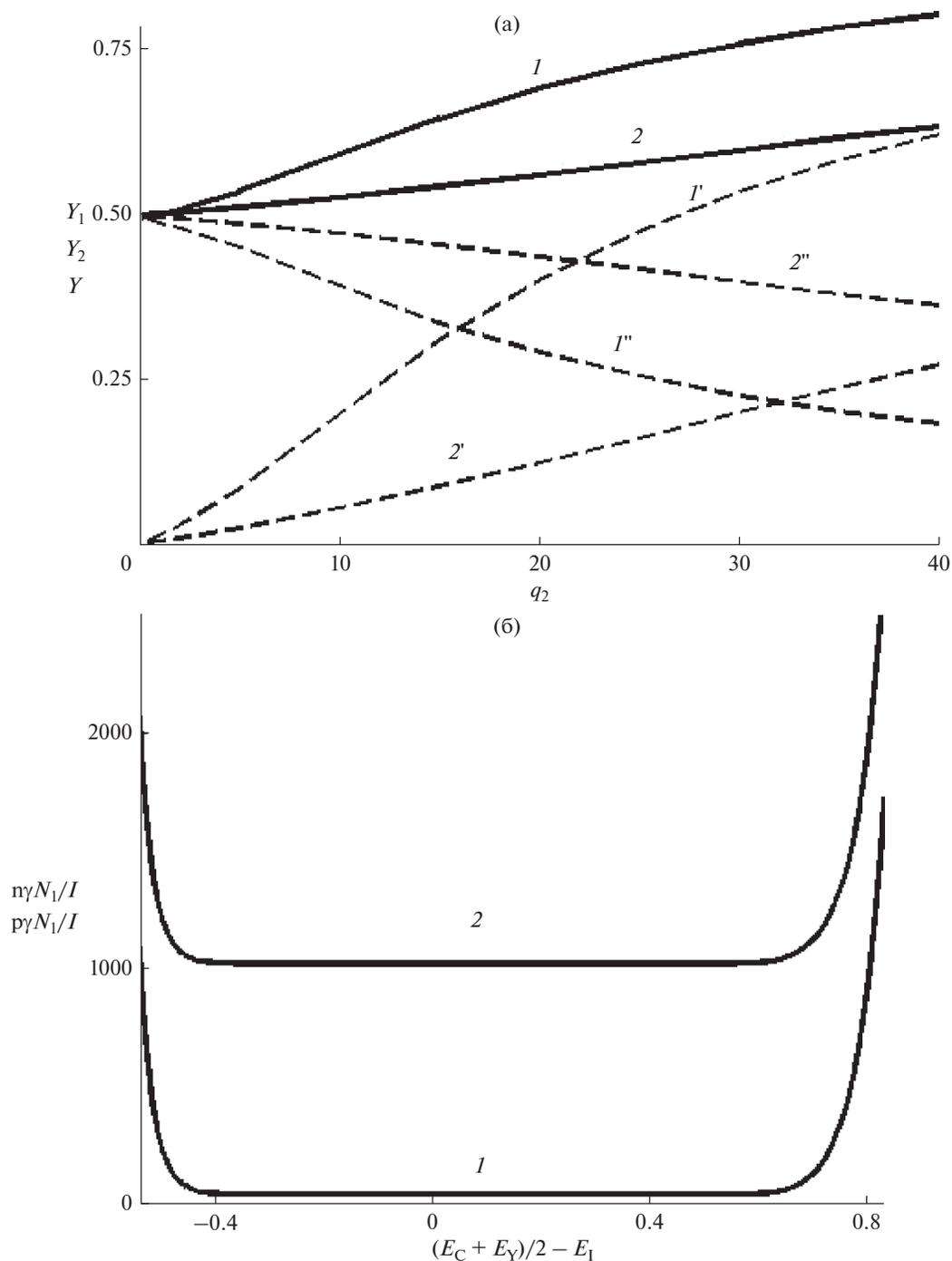


Рис. 2. (а) Квантовый выход захвата экситонов нейтральной (I' , I'') и ионизованной (Z' , Z'') примесью и суммарный квантовый выход обоих каналов (кривые 1, 2). $x = 0.4$, $\alpha = 10^2$ и 10^3 (кривые 1, I' , I'' и 2, Z' соответственно). (б) Концентрации основных (2) и неосновных (1) носителей тока в зависимости от энергии примесного уровня. $I = 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^3$.

комбинации носителей тока с участием примесного уровня.

3. Модель показывает, что существуют три области энергий примесных уровней: в области низкого заполнения квазиуровень Ферми близок к середине интервала между зоной проводимости

и уровнем примеси, а высокое заполнение происходит, когда квазиуровень расположен в интервале между примесным уровнем и валентной зоной. Эти области разделены широкой промежуточной областью, в которой квазиуровень близок к энергии примеси. В отличие от модели межзонных оптиче-

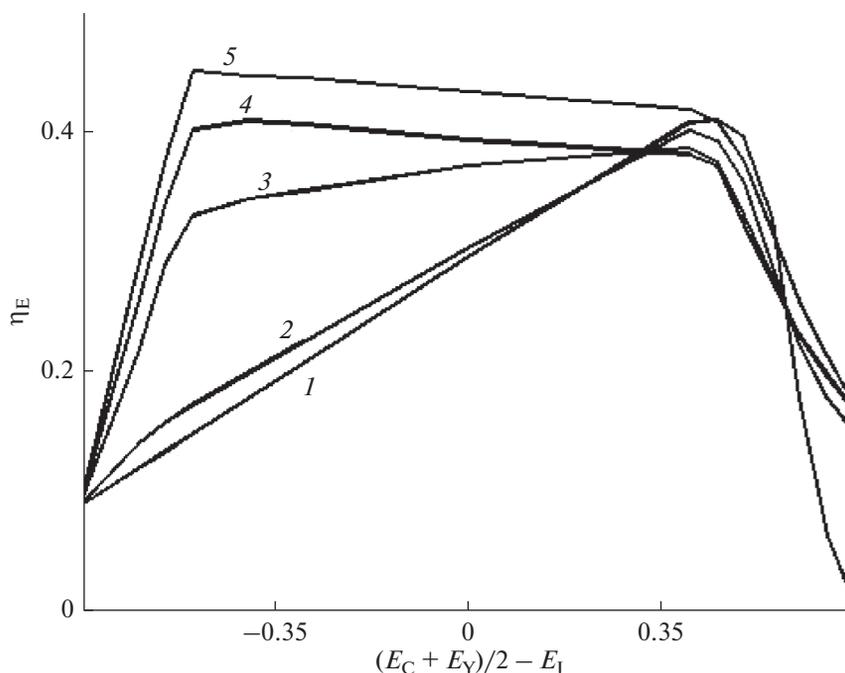


Рис. 3. Коэффициент преобразования энергии молекулярных экситонов в энергию носителей тока η_E в зависимости от энергии примесного уровня E_I и констант скорости захвата экситонов нейтральной и ионизованной примесью. $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^2$, $q_1 = 1$, $q_2 = 1, 5, 10, 20, 30$ (кривые 1–5 соответственно).

ских переходов, заполнение в промежуточной области мало и зависит от параметра α в (12).

4. Модель позволяет найти эффективность преобразования поглощенной световой энергии в энергию носителей тока. Показано, что область высокого квантового выхода по двум указанным каналам захватывает всю промежуточную область, если константа скорости захвата экситонов заполненными примесными уровнями в 10–40 раз больше константа захвата нейтральными примесями.

5. Указанное соотношение констант достигается, если радиуса Фёрстера для заполненных уровней в 1.5–1.8 раза выше, чем незаполненных, т.е. перекрытие спектров флуоресценции основного вещества и спектра поглощения ионизованной примеси больше, чем нейтральной.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0003.

Приложение

ПРИЛИПАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ФОТОПРОВОДНИКЕ

Метод, основанный на условиях детального теплового равновесия и кинетических уравнений для концентраций носителей тока и примесных уровней, широко используется в кинетике фото-

эффекта [3–6]. В этом приложении собраны результаты, относящиеся к кинетической модели, рассмотренной в третьем разделе.

В собственном фотопроводнике при постоянной оптической накачке квазистационарные концентрации носителей тока подчиняются уравнению

$$N_0 W + I - \gamma n p = 0, \quad (A1)$$

где W – константа скорости образования электронно-дырочной пары за счет тепловой ионизации молекул в кристалле с размерностью $[c^{-1}]$, I – интенсивность генерации $[cm^{-3} c^{-1}]$, равная интенсивности поглощенного света, умноженной на средний коэффициент поглощения солнечного света $k [cm^{-1}]$, γ – константа скорости бимолекулярной рекомбинации $[cm^3 c^{-1}]$, $N_0 \gg n, p$ – концентрации молекул, электронов и дырок $[cm^{-3}]$ соответственно.

В условиях теплового равновесия и в отсутствие накачки ($I = 0$) энергия Ферми вводится соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{n} &= N_c \exp(-\beta(E_c - E_F)), \\ \bar{p} &= N_v \exp(-\beta(E_F - E_c)), \end{aligned} \quad (A2)$$

где N_c, N_v – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне с энергиями E_c и E_v соответственно. Для узких зон, характерных для молекулярных кристаллов

$$N_c \approx N_v \approx N_0. \quad (A3)$$

Поскольку константа скорости тепловой ионизации подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации, равной ширине запрещенной зоны

$$W = W_0 \exp(-\beta\Delta), \quad (A4)$$

$$\Delta = E_c - E_v, \quad W_0 \approx (2\pi\hbar\beta)^{-1}$$

энергия Ферми в собственном полупроводнике равна полуширине запрещенной зоны

$$E_F = (E_c + E_v)/2. \quad (A5)$$

Чтобы найти решение (A1), вместо E_F вводят два квазиуровня Ферми, определяющие квазистационарные концентрации электронов и дырок в условиях накачки

$$n = N_c \exp(-\beta(E_c - E_{Fn})), \quad (A6)$$

$$p = N_v \exp(-\beta(E_{Fp} - E_c))$$

и (A1) преобразуется в

$$\frac{W_0}{\gamma N_0} + \frac{kI}{\gamma N_0^2} \exp(\beta\Delta) = \exp(\beta\eta), \quad (A7)$$

$$\eta = E_{Fn} - E_{Fp}$$

(A7) показывает, что с ростом накачки расстояния между квазиуровнями логарифмически растут

$$\eta \approx \Delta + \beta \ln(I/I_0), \quad (A8)$$

$$I_0 \exp(-\beta\Delta) < I < I_0 = N_0 W_0 / k.$$

Для широкозонных фотопроводников, в которых $\Delta \geq 2$ эВ, (A8) справедливо в интервале I , на много большем его изменения в условиях солнечного освещения $10^{16} - 10^{18}$ см⁻² с⁻¹. Сдвиг квазиуровней с ростом концентрации носителей тока имеет вид

$$E_{Fn} = E_F + \beta^{-1} \ln(n/\bar{n}), \quad (A9)$$

$$E_{Fp} = E_F - \beta^{-1} \ln(p/\bar{p}).$$

В фотопроводнике с одним примесным состоянием с плотностью N_d и энергией $E_v < E_d < E_c$ выполняются два условия детального теплового равновесия между примесным уровнем и обеими зонами

$$W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) = \gamma_n \bar{n} (N_I - n_I), \quad (A10)$$

$$W_0 (N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)) = \gamma_p n_I p,$$

где \bar{p}_d – равновесная концентрация ионизованных примесных уровней, γ_1 – константа скорости их бимолекулярной рекомбинации с электронами (для локализованных примесей, $\gamma_n \approx \gamma_p \approx \gamma/2$). Заполнение зон определяет (A2), а примесного уровня – распределение Ферми

$$n_I = N_I \left(1 + \frac{\gamma_n}{\gamma_p} \exp(-\beta(E_I - E_F)) \right), \quad (A11)$$

из которого следует, что при $E_F = E_I$, $n_I/N_I = (1 + \gamma_n/\gamma_p)^{-1} \approx 1/2$. Когда уровень Ферми расположен выше примесного $E_F > E_I$, равновесная концентрация электронов определяется ионизацией примеси

$$n \sim n_I \approx (\gamma_n/\gamma_p) N_I \exp(-\beta(E_F - E_d)). \quad (A12)$$

При постоянной интенсивности света концентрации описываются тремя уравнениями баланса

$$\dot{n} = I - \gamma n p - \gamma_n n (N_I - n_I) + W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)),$$

$$\dot{n}_I = \gamma_n n (N_I - n_I) - W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) - \gamma_p n_I p + W_0 (N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)), \quad (25)$$

$$\dot{p} = I - \gamma n p - \gamma_p n_I p + W_0 (N_I - n_I) \times \exp(-\beta(E_I - E_v))$$

и условием электронейтральности

$$n + n_I = p. \quad (A14)$$

Переход к безразмерным переменным (12) преобразует (A13) и (A14)

$$dy_1/d\tau = 1 - \alpha^{-1} y_1 y_3 - y_1 (1 - y_2) + Q_1 y_2, \quad (A15)$$

$$\alpha dy_2/d\tau = y_1 (1 - y_2) - Q_1 y_2 - y_2 y_3 + Q_2 (1 - y_2),$$

$$dy_3/d\tau = 1 - y_2 y_3 + Q_2 (1 - y_2), \quad (A16)$$

$$y_1 + \alpha y_2 = y_3.$$

В квазистационарных условиях (14), когда $\alpha \gg 1$, (A15) сводится к алгебраическому уравнению

$$\alpha y_2^3 - (\alpha + Q_1 - Q_2) y_2^2 - 2(1 + Q_2) y_2 + 1 + Q_2 = 0. \quad (A17)$$

В трех областях изменения параметров приближенные решения (A17) имеют вид

$$y_2 \approx \begin{cases} (Q_1 + \alpha)^{-1/2} - (Q_1 + \alpha)/2, & Q_1 \gg \alpha, Q_2 = 0 \quad (I) \\ (\alpha/2)^{-1/2}, & \alpha \gg Q_1, Q_2, \quad (II) \\ 1 - (2\alpha + Q_2)^{-1/2} + \alpha(2\alpha + Q_2)^{-1}, & \quad (III) \end{cases} \quad (A18)$$

В области низкого заполнения I, где $y_2 < y_2^*$, устанавливается тепловое равновесие между примесным уровнем и зоной проводимости. Согласно (A12), Q_1 экспоненциально зависит от E_I , так что I соответствует мелким электронным ловушкам, заполнение которых увеличивается с ростом $E_c - E_I$. В промежуточной области II заполнение постоянно $y_2 = y_2^*$, т.е. не зависит от энергии (Q_1 и Q_2). В II тепловое равновесие между зонами поддерживается постоянным заполнением ловушек, близким к $y_2^* \approx 1/2$. В области III заполнение определяется значением Q_2 , $y_2 > y_2^*$. Равновесие устанавливается между высоко заполненным примесным уровнем, так что $y_2 \rightarrow 1$ при $Q_2 \gg \alpha$. Зависимость заполнения от энергии примесного уровня, отсчитываемой от середины запрещенной зоны, показана на рис. 1а. Выражение (A12) связывает заполнение с энергией квазиуровня Ферми в областях I–III

$$E_F \approx \begin{cases} \frac{E_c - E_I}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_0 N_1}, & \text{(I)} \\ E_I + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_1^2}, & \text{(II)} \\ \frac{E_I - E_v}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_0 N_1}, & \text{(III)} \end{cases} \quad (\text{A19})$$

В I и III квазиуровень расположен в интервалах $[E_I, E_c]$ и $[E_v, E_I]$, так что концентрация основных носителей тока (электронов и дырок соответственно) определяется тепловой ионизацией примеси. (A19) показывает, что $dE_F/dE_I = 1/2$ в I и III соответствует тепловому равновесию между соответствующей зоной и примесным уровнем. Сдвиг относительно середины интервала логарифмически зависит от плотности состояний и интенсивности света. Зависимость концентраций носителей тока от E_I приведена на рис. 2а. В области II концентрация неосновных носителей тока (электронов) много меньше, чем дырок, а в областях низкого и высокого заполнения I и III концентрации соизмеримы. Во всех трех областях смещение одинаково зависит от интенсивности накачки, но зависимость от концентрации примесных уровней в области II отличается от I и III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бендерский В.А., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 423.
2. Бендерский В.А., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 433.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962.
4. Yang S. / Fundamentals of Semiconductor Devices. McGraw Hill Edu. N.Y., 1978.
5. Sze S.M., Ng K.K. / Physics of Semiconductor Devices. Wiley. N.Y., 2006.
6. Neamen D.A. / Semiconductor Physics. Devices: Basic Principles. 2012. McGraw Hill Edu. N.Y.
7. Usov N.N., Benderskii V.A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1970. V. 37. P. 535.
8. Усов Н.Н., Бендерский В.А. // Физика Техника Полупроводников (ФТП). 1970. Т. 4. С. 405.
9. Бендерский В.А., Белкинд А.И., Федоров М.И., Александров С.Б. // Физика Твёрдого Тела (ФТТ). 1972. Т. 14. С. 790.
10. Федоров М.И., Бендерский В.А. // ФТП. 1970. Т. 4. С. 1403.
11. Gao W., Kahn A. // Organic Electronics. 2002. V.3. P.53.
12. Hill I.G., Schwartz J., Kahn A. // Organic Electronics. 2000. V.1. P. 5.
13. Hill I.G., Kahn A.J. // Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 2116.
14. Tang C.W. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 183.
15. Chan M.Y., Lai S.L., Fung M.K., Lee C.S., Lee S.T. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 023504.
16. Tsuzuki T., Shirota Y., Rostalski J., Meissner D. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. V. 61. P. 1.
17. Sista S., Yao Y., Yang Y., Tang M.L., Bao Z. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 223508.
18. Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. // Science. 1995. V. 270. P. 1789.
19. Granström M., Petritsch K., Arias A.C., Lux A., Andersson M.R., Friend R.H. // Nature. 1998. V. 395. P. 257.
20. Yakimov A., Forrest S.R. // Appl. Phys. Lett. 2002. V.80. P. 1667.
21. Chen H.-Y., Hou J., Zhang S., Liang Y., Yang G., Yang Y., Yu L., Wu Y., Li, G. // Nature Photon. 2009. V. 3. P. 649.
22. Drechsel J., Manning B., Kozlovski F., Pfeiffer M., Leo K., Hoppe H. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 244102.
23. Rucker Z.F., Waas D., Buchner B., Knupfer M., Zahn D.R.T., Haidu F., Hahn T., Kortus J., Belstein J. // Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 1601.
24. Me X., Chen H-Z., Wang Y., Shi M-M., Wang M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7659.
25. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 759.
26. Hips R.W., Mazur U. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2012. V. 16. P. 273.
27. Xu Z., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. // Intern. J. Molec. Sci. 2011. V. 12. P. 478. 26.
28. Iwase M., Suzuki A., Akiyama T., Oku T. // Mater. Sci. Appl. 2014. V. 5. P. 278.
29. Yuen A.P., Jovanovic S.M., Hoi A-M., Klenkler R.A., Devenyi G.A., Loutfy R.O., Preston J.S. // Solar Energy. 2012. V. 86. P. 1683.
30. Kim I., Haverinen H.M., Wang Z., Madakuni S., Kim Y., Li j., Jabour G.E. // Chem. Mater. 2009. V. 221. P. 4256.
31. Ali A.M., Said D.A., Khayyat M., Boustimi M., Seoudi R. // Results in Physics. 2020. V. 16. № 102819.
32. Maruhashi H., Oku T., Suzuki A., Akiyama T., Yamasaki Y. // Chem. Mater. Engin. 2017. V. 5. P. 1.
33. Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., Aziz F., Wahab F., Said S.M., Sarker M.R., Ali S.H.M., Sabri M.F.M. // Energies. 2020. V. 13. P. 962.
34. Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. // Int. J. Molec. Sci. 2011. V. 12. P. 476.

УДК 514.14

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ В СТИРИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ 3-СТИРИЛБЕНЗО[*f*]ХИНОЛИНОВ

© 2021 г. М. Ф. Будыка^{a, *}, Т. Н. Гавришова^a, В. М. Ли^a, С. А. Дозморov^{a, b}, В. И. Козловский^c^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^bФакультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия^cФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук в г. Черноголовке, Черноголовка, Россия*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства производных 3-стирилбензо[*f*]хинолина с метокси-группой во 2-м положении (2MSBQ) и метоксиметиленовой группой в 4-м положении (4MMSBQ) стирильного фрагмента. Оба соединения люминесцируют в области 380–480 нм и подвергаются обратимой фотоизомеризации (ФИ) с квантовыми выходами 0.2–0.5. Для 2MSBQ, кроме ФИ, наблюдалась побочная реакция фотоциклизации (ФЦ) *цис*-изомера. При протонировании ФЦ блокируется, оба соединения подвергаются только ФИ, при этом квантовые выходы ФИ увеличиваются, а флуоресценции уменьшаются, спектры поглощения и флуоресценции батохромно сдвигаются. Геометрическая и электронная структура соединений рассчитана по теории функционала плотности (DFT) методом B3LYP/6-31G*. Расчеты методом TD-B3LYP/6-31G* и анализ переходов между молекулярными орбиталями позволили объяснить наблюдаемые различия в спектрах поглощения 2MSBQ и 4MMSBQ. Сравнение полученных данных с исследованными ранее производными SBQ выявило ряд интересных эффектов заместителей, которые объяснены в рамках адиабатического механизма ФИ.

Ключевые слова: диарилэтилен, стирилбензохинолин, флуоресценция, фотоизомеризация, фотоциклизация, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0023119321010083

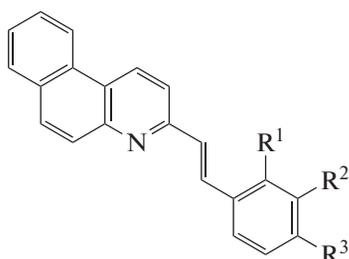
Фотохромы из класса диарилэтиленов (ДАЭ) – производные 3-стирилбензо[*f*]хинолина (SBQ) обладают интересным сочетанием спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств – они имеют высокие (0.2–0.5) квантовые выходы *транс-цис* (ϕ_{tc}) и *цис-транс* (ϕ_{ct}) фотоизомеризации (ФИ) и сравнимые по величине квантовые выходы флуоресценции (ϕ_f) *транс*-изомеров [1, 2]. Это довольно редкое качество, поскольку флуоресценция и ФИ *транс*-(*E*-) изомера ДАЭ – это два конкурентных процесса, происходящих с участием низшего синглетно-возбужденного (S_1) состояния (ФИ может происходить и после интеркомбинационной конверсии в триплетно-возбужденное состояние), поэтому сумма квантовых выходов фотофизического и фотохимического процессов не может быть больше единицы. Отметим также, что 0.5 – это предельное значение

квантового выхода для адиабатической ФИ (при факторе распределения 0.5) [3].

Благодаря способности обратимо изомеризоваться под действием света между люминесцирующим *транс*-изомером и нелюминесцирующим *цис*-изомером, производные SBQ представляют собой фотопереключаемые люминофоры (ФЛ). Соединения с такими свойствами применяются, например, в одном из методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения (“наноскопии”) [4–6]. Фотохромы, в том числе и ФЛ, могут найти применение также в качестве фотонных молекулярных переключателей и молекулярных логических вентилей [7–11], в связи с чем производные SBQ использованы для построения более сложных супрамолекулярных конструкций – ковалентно связанных бис-стирилбензохинолиновых диад [12–15].

С целью расширения и дополнения ряда производных SBQ, обладающих полезными свойствами, и поиска новых ФЛ, удовлетворяющих условиям $\varphi_{ic} > 0.1$ и $\varphi_{fl} > 0.1$, в настоящей работе мы исследовали *транс*-3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолин (2MSBQ) и *транс*-3-(4-метоксимети-

ленстирил)бензо[f]хинолин (4MMSBQ), схема 1. Изомерные *транс*-3-(3-метоксистирил)бензо[f]хинолин (3MSBQ), *транс*-3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолин (4MSBQ) и *транс*-3-(4-гидроксиметиленстирил)бензо[f]хинолин (4HMSBQ), схема 1, исследованы ранее [2, 14].



	R ¹	R ²	R ³
SBQ	H	H	H
2MSBQ	OMe	H	H
3MSBQ	H	OMe	H
4MSBQ	H	H	OMe
4MMSBQ	H	H	CH ₂ OMe
4HMSBQ	H	H	CH ₂ OH

Схема 1. Структуры *транс*-(*E*-) изомеров производных 3-стирилбензо[f]хинолина.

Исследования показали, что оба производных SBQ являются хорошими фотохромами с φ_{ic} и $\varphi_{ct} > 0.1$, при этом 4MMSBQ является также люминофором с $\varphi_{fl} > 0.1$. Для 2MSBQ φ_{fl} слегка меньше 0.1, кроме того, при длительном облучении этого соединения обнаружена побочная реакция внутримолекулярной фотоциклизации *цис*-изомера. При анализе совокупности полученных ранее и в настоящей работе данных обнаружен ряд интересных эффектов заместителей на свойства производных SBQ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

транс-3-(2-Метоксистирил)бензо[f]хинолин (2MSBQ) синтезирован по реакции конденсации 3-метилбензо[f]хинолина с *орто*-метоксибензальдегидом в присутствии хлорида цинка под действием микроволнового излучения по стандартной методике, описанной в работе [16]. Выход 51%. Светло-бежевый порошок, т.пл. 152–154°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3060, 3004, 2927, 2833, 1630, 1577, 1480, 1462, 1455, 1433, 1409, 1362, 1342, 1303, 1291, 1242, 1218, 1184, 1174, 1162, 1105 ($\nu_{сим}$, C–O–C), 980, 964 (δ , –CH=CH), 873, 750, 466. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.94 с (3H, CH₃), 6.94 дд (1H, Ph, *J*₁ 0.4 Гц, *J*₂ 8.3 Гц), 7.00 т (1H, Ph, *J* 7.3 Гц), 7.30 дт (1H, Ph, *J*₁ 1.7 Гц, *J*₂ 8.4 Гц), 7.47 д (1H, –CH=, *J* 16.5 Гц), 7.61 дт (1H, Ph, *J*₁ 1.1 Гц, *J*₂ 7.5 Гц), 7.68 ддд (1H, Ht, *J*₁ 1.4 Гц, *J*₂ 7.1 Гц, *J*₃ 8.3 Гц), 7.73 дд (1H, Ht, *J*₁ 1.5 Гц, *J*₂ 7.7 Гц), 7.85 д (1H, Ht, *J* 8.6 Гц), 7.92 дд (1H, Ht, *J*₁ 1.0 Гц, *J*₂ 7.8 Гц), 7.95 – 8.00 м (2H, Ht), 8.07 д (1H, –CH=, *J* 16.5 Гц), 8.59 (1H, Ht, *J* 8.0 Гц), 8.89 д (1H, Ht, *J* 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 55.71, 110.76, 119.01, 120.49, 122.23, 123.72, 125.29, 126.57, 126.64, 126.92, 127.92, 128.31, 128.63, 128.83, 129.26, 129.33, 130.49, 130.53, 131.16, 147.64, 155.67, 156.87. Найдено, %: C

85.24; H 5.77; N 4.24. C₂₂H₁₇NO. Вычислено, %: C 84.86; H 5.50; N 4.50.

транс-3-(4-Метоксиметиленстирил)бензо[f]хинолин (4MMSBQ) синтезирован по реакции метилата натрия с 3-((*E*)-2-(4-(бромметил)фенил)-винил)-бензо[f]хинолином (синтезированным по методике, описанной в работе [14]). Выход 93%. Светло-бежевый порошок, т.пл. 128–130°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3052, 3032, 2922, 2850, 2817, 1601, 1580, 1482, 1470, 1453, 1409, 1366, 1278, 1191, 1103, 974 (δ , –CH=CH), 832, 750, 731. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.43 с (3H, CH₃), 4.50 с (2H, CH₂O), 7.38 дд (2H, Ph, *J* 7.9 Гц), 7.44 д (1H, –CH=, *J* 16.2 Гц), 7.62 – 7.67 м (3H, Ph, Ht), 7.70 т (1H, Ht, *J* 7.2 Гц), 7.74–7.81 м (2H, –CH=, Ht), 7.94 д (1H, Ht, *J* 7.7 Гц), 7.97 – 8.02 м (2H, Ht), 8.61 д (1H, Ht, *J* 8.0 Гц), 8.93 д (1H, Ht, *J* 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 58.36, 74.44, 119.32, 122.25, 123.90, 126.70, 126.73, 126.93, 127.74, 127.83, 128.14, 128.34, 129.29, 130.70, 130.71, 131.19, 133.28, 135.62, 138.22, 147.69, 154.88. Найдено, %: C 84.54; H 5.97; N 4.51. C₂₃H₁₉NO. Вычислено, %: C 84.89; H 5.89; N 4.30.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (рабочая частота 500 МГц и 126 МГц) в CDCl₃, величины химических сдвигов приведены по шкале δ , в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube Elementar. Тем-

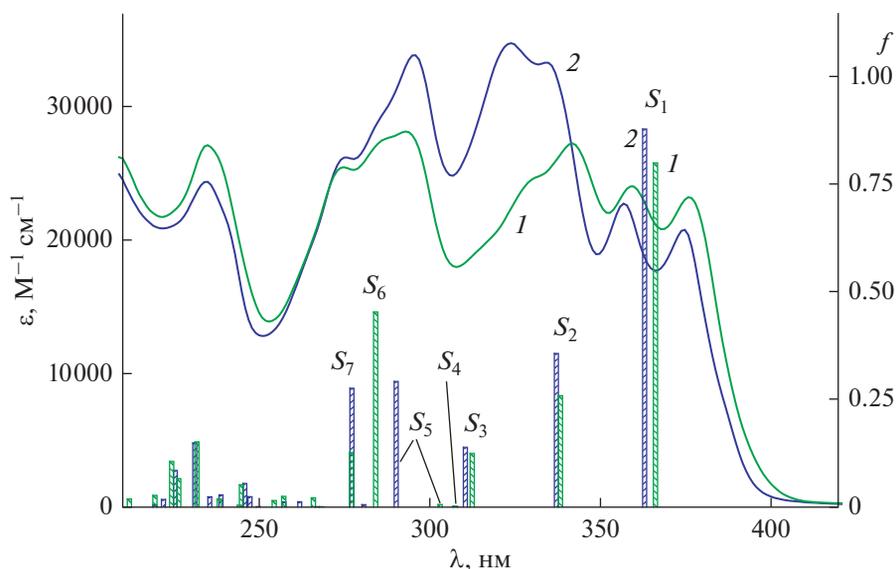


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии, левая ось) и рассчитанные на уровне TD-B3LYP/6-31G* (*s-cis* конформеры, столбики, правая ось) спектры (1) 2MSBQ и (2) 4MMSBQ.

пературы плавления определены на столике Кофлера со скоростью нагрева $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Для регистрации масс-спектров использовался масс-спектрометр типа Orbitrap, Exactive (ThermoFisher Scientific Bremen, Германия). Метод ионизации – электроспрей, использовался оригинальный самодельный ионный источник с заостренным кварцевым эмиттером [17] (капилляр с внутренним диаметром 70 мкм, толщиной 350 мкм, длиной 3 см), высокое напряжение для электро-распыления (2.5–3 кВ) подавалось на раствор образца через соединенный с кварцевым эмиттером металлический штуцер, раствор образца в этаноле концентрации $\sim 10^{-5}$ М подавался в кварцевый эмиттер самотеком. Точность определения m/z пиков в масс-спектре составляла не хуже 0.004 Да.

Все исследования выполнены при красном свете при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в этаноле 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 [18], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ света использовали светодиоды LED-372 ($\lambda_{\text{max}} = 372$ нм, FWHM = 12 нм), LED-316 ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, FWHM = 11 нм) и LED-408 ($\lambda_{\text{max}} = 408$ нм, FWHM = 15 нм) с интенсивностью действующего света $(0.9\text{--}2.6) \times 10^{-10}$ Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ (измерена ферриоксалатным актинометром). Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

Квантовохимические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [19]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты. Спектры поглощения рассчитаны методом TD-B3LYP/6-31G*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные производные SBQ обладают колебательно-разрешенными длинноволновыми полосами поглощения (ДВП) в УФ-А диапазоне спектра с максимумами 360 и 377 нм для 2MSBQ и 357 и 375 нм для 4MMSBQ и молярными показателями поглощения (МПП) порядка $\sim 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, рис. 1. По форме спектра и положению полос 4MMSBQ близок к незамещенному SBQ (максимумы ДВП 356 и 373 нм) [1]; в спектре 2MSBQ наблюдается существенное отличие от спектра 4MMSBQ в среднем диапазоне спектра 300–340 нм, что связано, согласно квантовохимическим расчетам, с разной структурой переходов в S_5 состояние этих фотохромов, см. ниже.

Оба производных SBQ люминесцируют в сине-фиолетовой области спектра, рис. 2. 2MSBQ имеет широкую бесструктурную полосу излучения (рис. 2, спектр 1), сдвинутую в сторону длинных волн относительно полосы 4MMSBQ (рис. 2,

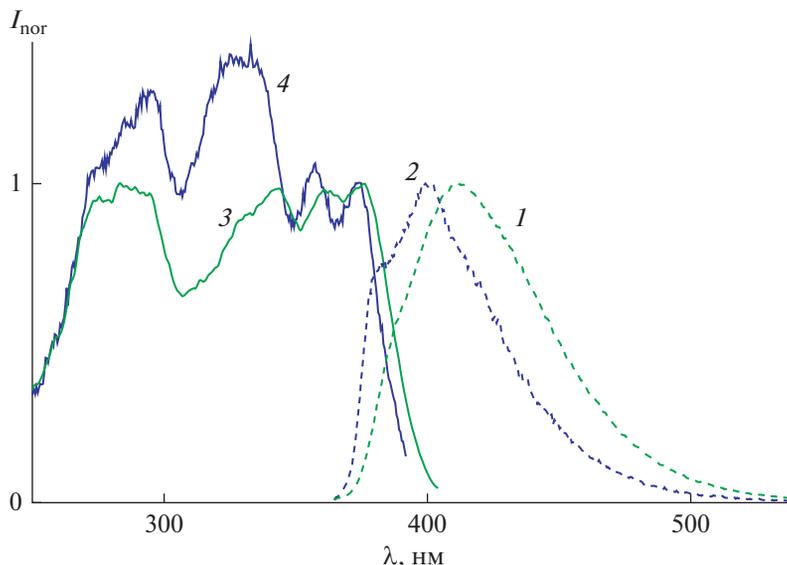


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции (возбуждение 356 нм) для 2MSBQ (1), 4MMSBQ (2) и возбуждения люминесценции для 2MSBQ (3, наблюдение 414 нм), 4MMSBQ (4, наблюдение 402 нм).

спектр 2). Максимумы (λ_{fl}) и квантовые выходы флуоресценции равны 413 нм и 0.084 для 2MSBQ, 401 нм и 0.54 для 4MMSBQ (при этом имеется плечо 383 нм), стоксов сдвиг составляет 2410 см^{-1} для 2MSBQ и 1850 см^{-1} для 4MMSBQ. Для обоих соединений спектры возбуждения люминесценции (рис. 2, спектры 3 и 4) соответствуют спектрам поглощения (рис. 1) и слегка зависят от длины волны наблюдения, что свидетельствует о наличии в растворе *s*-конформеров (ротамеров) [1, 2].

Сравнение с параметрами для незамещенного SBQ, который имеет λ_{fl} 380 и 400 нм и $\phi_{fl} = 0.74$ [1], показывает, что в 4MMSBQ метоксиметиленовая группа незначительно влияет на флуоресцентные свойства. В то же время свойства 2MSBQ заметно отличаются от SBQ. Все три эффекта

метоксигруппы в *орто*-положении стирильного фрагмента 2MSBQ – большой стоксов сдвиг, широкая бесструктурная полоса излучения, небольшое значение ϕ_{fl} – аналогичны таковым для 4MSBQ [2] и имеют ту же природу: очевидно, возбужденные состояния этих замещенных SBQ приобретают (по крайней мере, частично) характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда, чему способствует сильный мезомерный эффект атома кислорода и прямое сопряжение его с атомом азота гетероцикла.

Фотохимические свойства 2MSBQ и 4MMSBQ аналогичны изученным ранее производным SBQ, для которых характерна реакция обратимой ФИ, схема 2 [1, 2].

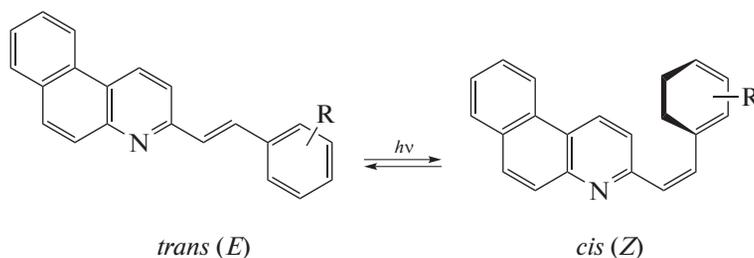


Схема 2. Фотоизомеризация производных 3-стирилбензо[*f*]хинолина (показана на примере *s*-*транс* конформера).

На рис. 3 показаны результаты облучения *транс*-изомера 4MMSBQ светом с длиной волны 316 нм. При этом наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции *транс*-*цис*

ФИ производных SBQ: уменьшение поглощения в области 270–390 нм с одновременным ростом поглощения в коротковолновой области. Наличие изобестической точки (ИТ) 275.6 нм свиде-

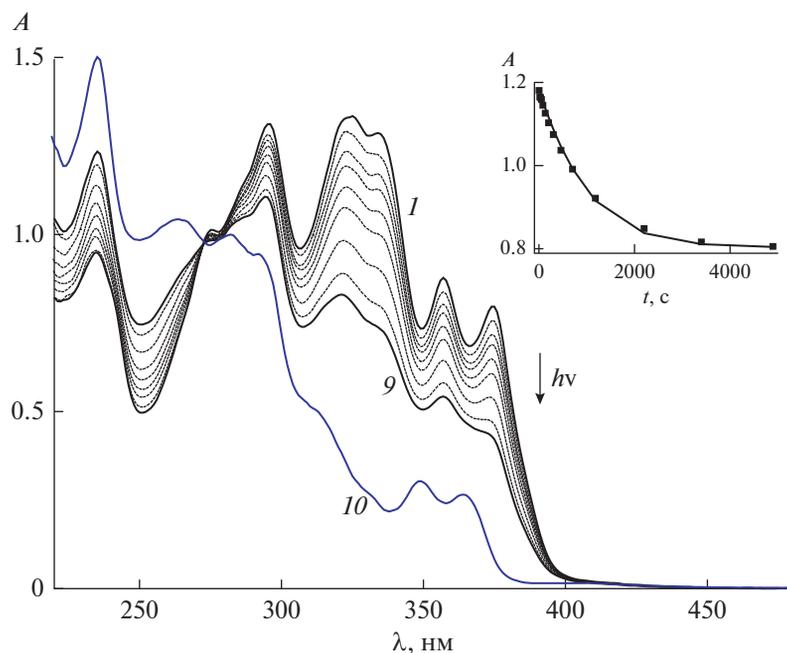


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера 4MMSBQ (3.9×10^{-5} М) светом 316 нм, интенсивность 9.3×10^{-11} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, общее время фотолиза (1)–(9) 4900 с, (10) спектр *цис*-изомера; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

тельствовало об отсутствии побочных реакций. Спектральные изменения прекращались по достижении фотостационарного состояния (ФС), при этом кинетическая кривая выходила на плато, рис. 3, вставка. Исходя из спектров *транс*-изомера и двух ФС, полученных под действием света с разной длиной волны (316 и 372 нм), по методу Фишера [20] рассчитан спектр *цис*-изомера, также показанный на рис. 3, спектр 10.

При обратимой *транс-цис* ФИ кинетика изменения концентраций изомеров описывается системой дифференциальных уравнений (1) и (2):

$$dc_t/dt = (\varphi_{ct}\varepsilon_c c_c - \varphi_{tc}\varepsilon_t c_t)I_0(1 - 10^{-A})/A, \quad (1)$$

$$dc_c/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t c_t - \varphi_{ct}\varepsilon_c c_c)I_0(1 - 10^{-A})/A, \quad (2)$$

где ε_i – МПП и A_i – оптическая плотность изомера i (*транс*- или *цис*-) на длине волны облучения, A – оптическая плотность раствора, определяемая суммой поглощения компонентов, I_0 – интенсивность действующего света. Систему уравнений (1), (2) решали численно путем минимизации среднеквадратичной ошибки оптической плотности $\Delta A = (\sum(A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием уравнений (1) и (2), A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Рассчитанная аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 3,

средние значения квантовых выходов равны $\varphi_{tc} = 0.20$ и $\varphi_{ct} = 0.47$.

При облучении 2MSBQ светом также происходили спектральные изменения, характерные для реакции *транс-цис* ФИ, при этом наблюдалась ИТ 270.2 нм, а кинетическая кривая выходила на плато, рис. 4, вставка. По методу Фишера был рассчитан спектр *цис*-изомера, показанный на рис. 4, спектр 10. Экспериментальные точки аппроксимировались в рамках уравнений (1) и (2), на вставке на рис. 4 показана расчетная кривая, средние значения квантовых выходов равны $\varphi_{tc} = 0.39$ и $\varphi_{ct} = 0.44$.

Как показали дальнейшие исследования, при облучении 2MSBQ достигалось не истинное, а квази-ФС, поскольку при длительном облучении происходило постепенное уменьшение ДВП 2MSBQ в области 320–390 нм, сопровождаемое ростом поглощения в видимой области 430–440 нм. Конечный спектр реакционной смеси после нескольких суток облучения показан на рис. 4, спектр 11. По аналогии с исследованными ранее производными SBQ [12, 21], мы предположили, что появление новой ДВП в видимой области спектра связано с протеканием реакции фотоциклизации (ФЦ) в *цис*-изомере фотохрома, которая является побочной (конкурентной) по отношению к *цис-транс* ФИ этого изомера. Вследствие несимметричного стирильного фрагмента в 2MSBQ реакция ФЦ может происходить по двум направлениям с образованием производ-

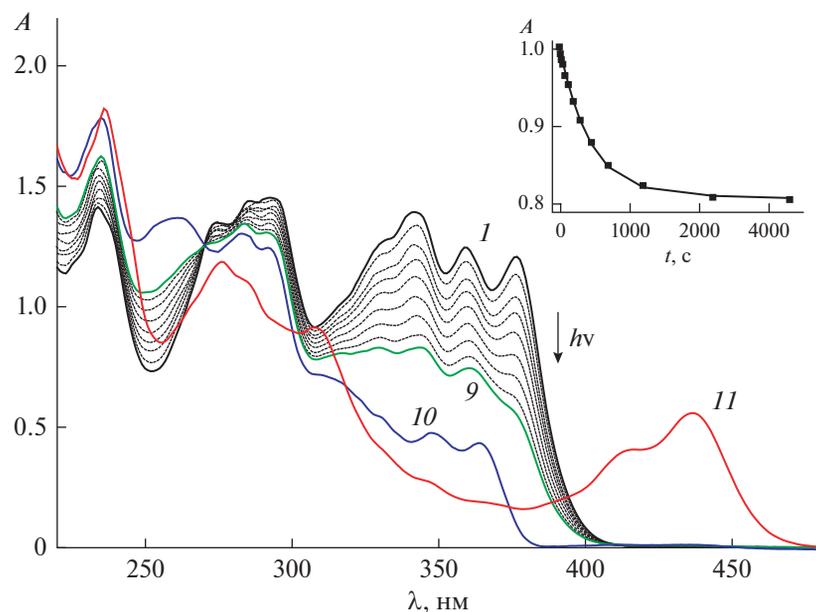


Рис. 4. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера 2MSBQ (5.2×10^{-5} M) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность 1.7×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, общее время фотолиза (1)–(9) 3300 с, (10) спектр *цис*-изомера; (11) спектр реакционной смеси после 89 ч облучения светом 372 нм. Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

ных аза-дигидрофенантрена DHP1 и DHP2, схема 3. Далее в результате окисления или отщепления метоксид-аниона (фотоциклизация с эли-

минированием [22]) образуются конечные фотоциклопродукты – производные 12b-азония-бензо[с]хризена ABC1 и ABC2, схема 3.

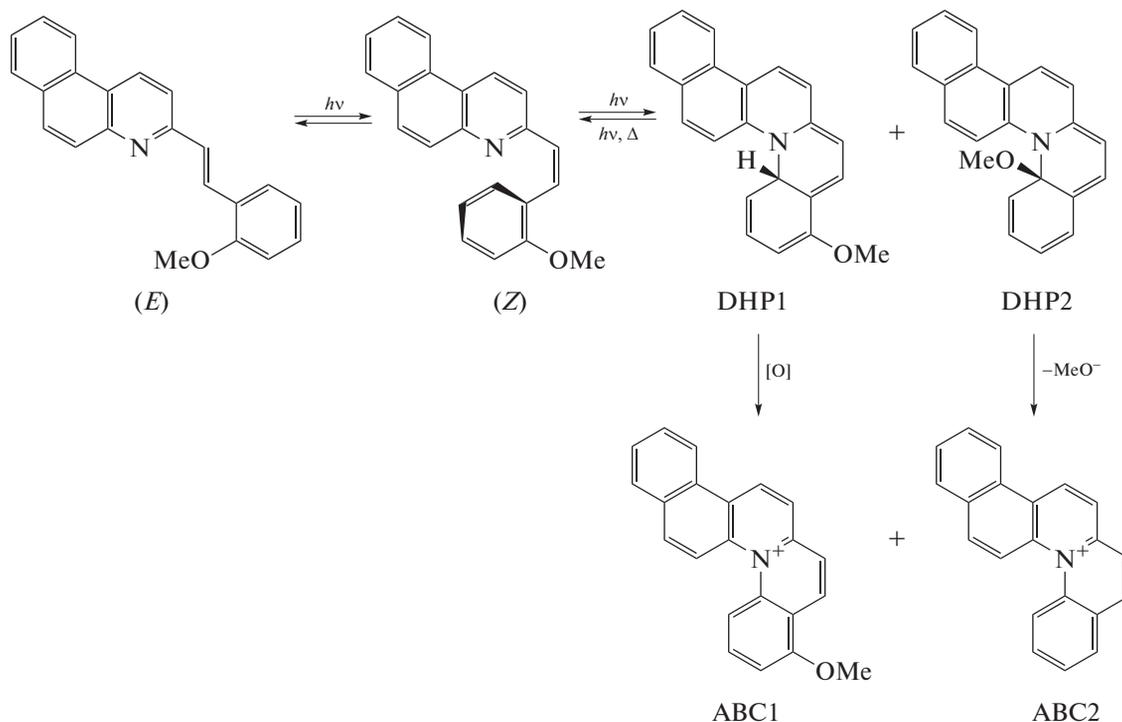


Схема 3. Фотоизомеризация и фотоциклизация стирилбензохинолина 2MSBQ с образованием производных аза-дигидрофенантрена (DHP1, DHP2) и далее производных 12b-азония-бензо[с]хризена (ABC1, ABC2).

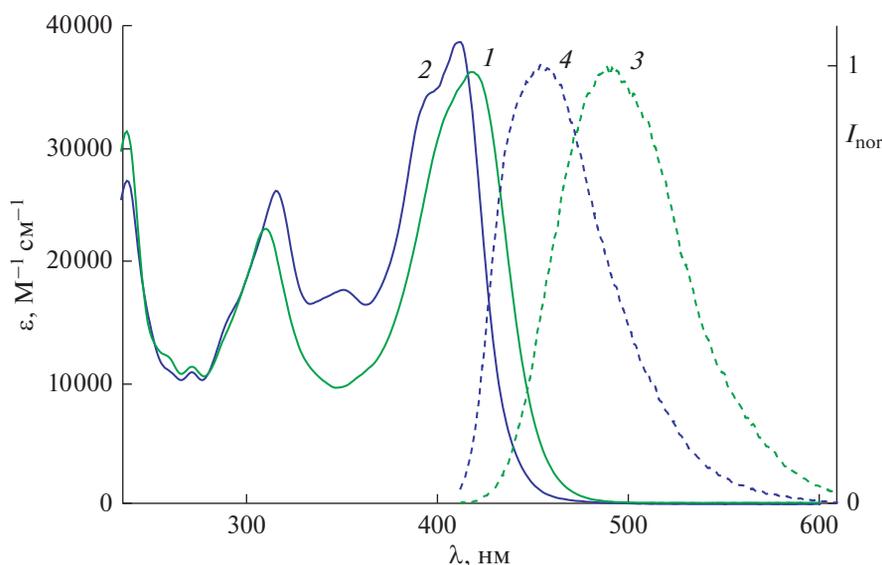


Рис. 5. Спектры поглощения гидрохлоридов (1) 2MSBQ·HCl и (2) 4MMSBQ·HCl, нормированные спектры люминесценции (возбуждение 403 нм) (3) 2MSBQ·HCl и (4) 4MMSBQ·HCl.

Реакционные смеси при фотолизе 2MSBQ были исследованы методом масс-спектрометрии с электрораспылением. Исходное соединение дает в спектре пик протонированного молекулярного иона (MH^+) с $m/z = 312.14$, первичные продукты ФЦ (DHP1 и DHP2) неотличимы от него по массе. По мере фотолиза интенсивность этого пика уменьшалась, при этом увеличивалась интенсивность пиков с $m/z = 310.12$ и 280.11 с преобладанием последнего. Эти значения m/z соответствуют молекулярным ионам (M^+) катионов ABC1 и ABC2. Преобладание последнего можно объяснить легкостью отщепления метоксид-аниона от DHP2 на последней стадии реакции.

Согласно схеме 3, кинетика накопления обобщенного фотоциклопродукта (PCP) в реакции ФЦ *цис*-изомера подчиняется уравнению (3):

$$dc_{PCP}/dt = \varphi_{pc} \varepsilon_c c I_0 (1 - 10^{-A}) / A, \quad (3)$$

где φ_{pc} — эффективный квантовый выход ФЦ. Совместное решение системы уравнений (1)–(3) (при этом в уравнение (2) был добавлен соответствующий член, описывающий расходование *цис*-изомера в реакции ФЦ) позволило оценить $\varphi_{pc} \sim 0.003$. Небольшое значение φ_{pc} , на два порядка меньше, чем φ_{ct} , объясняет тот факт, что в начальный период облучения 2MSBQ наблюдалась ИТ, рис. 4. В этот период, из-за малой скорости реакции ФЦ, в реакционной смеси присутствовало лишь незначительное количество фотоциклопродукта, которое спектрально не проявлялось и не нарушало ИТ. Так, расчет показал, что через 2200 с облучения, когда кинетическая кривая уже вышла на плато, рис. 4, вставка, в реакционной смеси со-

держалось 43.0% *транс*-изомера, 56.3% *цис*-изомера и только 0.7% фотоциклопродуктов.

Известно, что перевод стирилбензохинолинов в катионную форму, например, путем N-алкилирования, блокирует ФЦ [21]. В связи с этим были исследованы гидрохлориды 2MSBQ·HCl и 4MMSBQ·HCl. На рис. 5 показаны спектры поглощения и флуоресценции этих соединений. По сравнению с нейтральной формой, при протонировании наблюдались батохромные сдвиги спектров поглощения и флуоресценции до, соответственно, 419 и 491 нм для 2MSBQ, 411 и 456 нм для 4MMSBQ, при этом квантовые выходы флуоресценции уменьшились до 0.020 для 2MSBQ и 0.036 для 4MMSBQ. Стоксовы сдвиги составили 3510 см^{-1} и 2410 см^{-1} для 2MSBQ и 4MMSBQ. Очевидно, что большие батохромные и стоксов сдвиг для 2MSBQ связаны с мезомерным эффектом атома кислорода в прямом сопряжении с атомом азота.

При облучении *транс*-изомера 2MSBQ·HCl светом наблюдалась спектральные изменения, характерные для реакции ФИ, рис. 6. В течение фотолиза соблюдалась ИТ 296.8 нм, что соответствовало протеканию селективной реакции ФИ. По методу Фишера был рассчитан спектр гидрохлорида *цис*-изомера, также показанный на рис. 6. Расчет квантовых выходов ФИ дал значения $\varphi_{ic} = 0.79$ и $\varphi_{ct} = 0.71$. В отличие от нейтральной формы 2MSBQ, гидрохлорид 2MSBQ·HCl давал истинное ФС, при длительном облучении которого не наблюдались дальнейшие спектральные изменения, что свидетельствовало об отсутствии ФЦ.

Гидрохлорид 4MMSBQ·HCl под действием света также подвергался обратимой ФИ, при этом

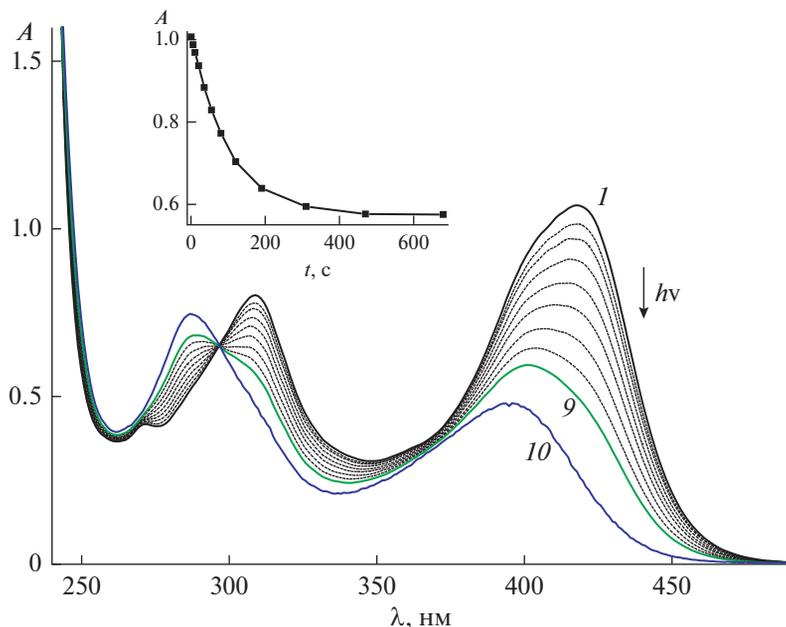


Рис. 6. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора гидрохлорида *транс*-изомера 2MSBQ·HCl (3×10^{-5} M) светом с длиной волны 408 нм, интенсивность 2.6×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, общее время фотолиза (1)–(9) 680 с, (10) спектр *цис*-изомера; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 408 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

наблюдались спектральные изменения, аналогичные показанным на рис. 6. В течение фотолиза соблюдалась ИТ 295.0 нм, при обработке кинетических данных получены значения квантовых выходов $\phi_{\text{ic}} = 0.70$ и $\phi_{\text{ct}} = 0.57$.

Для выявления особенностей геометрического и электронного строения, природы полос поглощения и структуры переходов были проведе-

ны квантовохимические расчеты по теории функционала плотности (DFT). Вследствие вращения вокруг (квази)одинарной С–С-связи между этиленовой группой и бензохинолиновым (BQ) ядром, производные SBQ имеют два *s*-конформера, схема 4. Ранее было показано, что для незамещенного *транс*-SBQ более стабилен *s*-*цис* конформер [2].

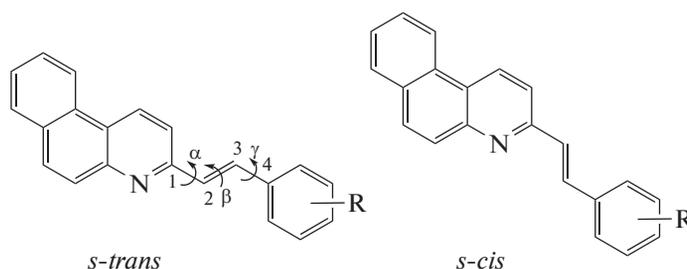


Схема 4. Конформеры производных SBQ, нумерация атомов и обозначение углов.

Структуры 2MSBQ и 4MMSBQ были оптимизированы методом B3LYP/6-31G* [19].

Полные и относительные энергии конформеров, а также некоторые параметры их строения приведены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, для 2MSBQ и 4MMSBQ, как и для незамещенного SBQ, также

более стабильны *s*-*цис* конформеры (расчет в вакууме), оптимизированные структуры показаны на рис. 7. Поскольку дипольные моменты для *s*-*цис* конформеров больше, чем для *s*-*транс* конформеров, табл. 1, следует ожидать, что в полярных растворителях более полярные *s*-*цис* конформеры будут сильнее стабилизированы, чем *s*-*транс* кон-

Таблица 1. Полные (E_{tot} , а.е.) и относительные (ΔE , ккал/моль) энергии конформеров производных SBQ, дипольные моменты (μ , D), длины связей (r , Å) и двугранный угол (γ , град.), рассчитанные на уровне V3LYP/6-31G*

Соединение		E_{tot}	ΔE	μ	r_{12}	r_{23}	r_{34}	γ
2MSBQ	<i>s-цис</i>	-978.564103	0	2.51	1.466	1.351	1.460	0
	<i>s-транс</i>	-978.561987	1.33	1.11	1.466	1.352	1.462	0
4MMSBQ	<i>s-цис</i>	-1017.872434	0	1.92	1.466	1.349	1.462	0.4
	<i>s-транс</i>	-1017.871032	0.88	1.22	1.465	1.349	1.464	1.3

формеры, что приведет к еще большей разности ΔE и обогащению равновесной смеси *s-цис* конформерами для обоих производных SBQ.

Согласно расчетам, в этиленовой группе наблюдается альтернирование связей, во всех конформерах длины соответствующих связей имеют, практически, одинаковые значения, в некоторых конформерах квазипростая связь с BQ ядром (C1C2) слегка длиннее, чем аналогичная связь с бензольным ядром (C3C4), таб. 1. Во всех конформерах этиленовая группа сохраняет плоское строение ($\angle\beta = 180^\circ$) и находится в плоскости молекулы, *s-цис* и *s-транс* конформеры различаются по значению угла α (NC1C2C3), для первых $\angle\alpha = 0^\circ$, для вторых $\angle\alpha = 180^\circ$. Стирильный фрагмент в 2MSBQ находится в плоскости молекулы, для обоих конформеров $\angle\gamma = 0^\circ$, метокси-группа также лежит в плоскости молекулы. В отличие от этого, в 4MMSBQ стирильный фрагмент слегка выходит из плоскости молекулы ($\angle\gamma = 0.4\text{--}1.3^\circ$, табл. 1), еще более заметно отклоняется метокси-группа, связь C–OMe выходит из плоскости на $20^\circ\text{--}22^\circ$.

На рис. 8 показаны энергия и структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) и соседних МО для 2MSBQ и 4MMSBQ в сравнении с незамещенным SBQ. Введение заместителей в стирильный фрагмент SBQ приводит к повышению уровней граничных МО, особенно заметно в случае метокси-производного 2MSBQ, а также к уменьшению щели ВЗМО-НВМО в ряду SBQ, 4MMSBQ и 2MSBQ как 3.79, 3.74 и 3.72 эВ, что коррелирует с наблюдаемым небольшим батохромным сдвигом ДВПП в этом ряду (см. выше). Структура граничных МО в рассматриваемом ряду в целом сохраняется, однако для 2MSBQ наблюдается изменение струк-

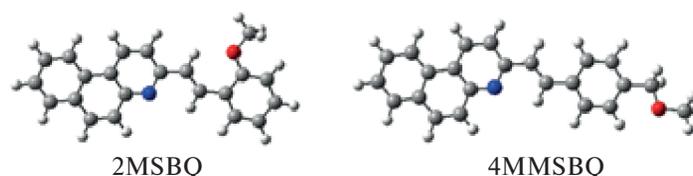
туры ВЗМО в области стирильного фрагмента, рис. 8.

Важно отметить, что во всех производных SBQ ВЗМО носит связывающий характер по двойной связи этиленовой группы, в то время как НВМО имеет разрыхляющий характер по двойной связи, что является предпосылкой протекания реакции ФИ при заполнении этих вакантных МО в возбужденном состоянии.

В табл. 2 приведены рассчитанные на уровне TD-V3LYP/6-31G* параметры низших синглетных возбужденных состояний для *s-цис* конформеров: энергии возбуждения, максимумы поглощения, силы осцилляторов и состав переходов. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров производных SBQ (рис. 1) показывает, что метод TD-V3LYP слегка завышает энергию и интенсивность ДВПП ($S_0 \rightarrow S_1$ переход), но правильно передает экспериментально наблюдаемые тенденции и позволяет объяснить особенности спектров этих фотохромов.

В обоих фотохромах основной вклад в ДВПП вносит $S_0 \rightarrow S_1$ переход, который имеет максимальную силу осциллятора и обусловлен (на 83–86%) переносом электрона между граничными МО, делокализованными по всей π -системе SBQ. Рассчитанный небольшой гипсохромный сдвиг при переходе от 2MSBQ к 4MMSBQ согласуется с экспериментом.

Переходы в S_2 и S_3 состояния в производных SBQ связаны с частичным внутримолекулярным переносом заряда, поскольку они происходят с участием МО, локализованных на BQ ядре (H-1 и L + 1, рис. 8) и МО, делокализованных по всей молекуле SBQ (H и L): H-1 \rightarrow L – это перенос электрона от BQ ядра, H \rightarrow L + 1 – на BQ ядро. Переходы в S_4 состояние совпадают в обоих фото-

**Рис. 7.** Структуры *s-цис* конформеров 2MSBQ и 4MMSBQ, оптимизированные на уровне V3LYP/6-31G*.

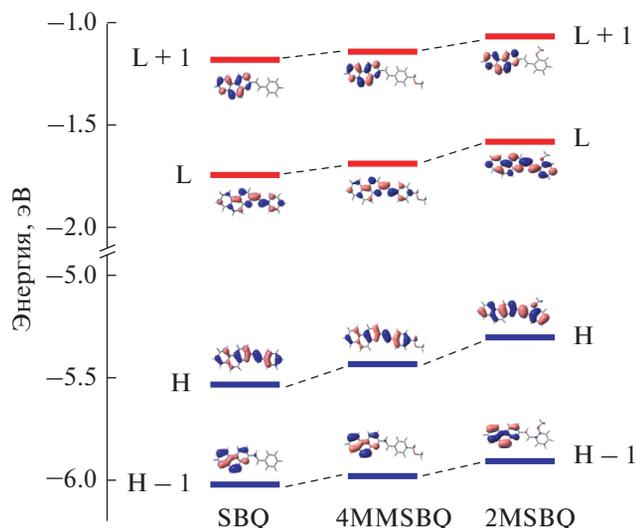


Рис. 8. Энергия и структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО, НОМО, Н) и нижней вакантной (НВМО, LUMO, L) и соседних МО для незамещенного 3-стирилбензо[*f*]хинолина SBQ и его производных 2MSBQ и 4MMSBQ, расчет на уровне B3LYP/6-31G*.

хромах и представляют собой малоинтенсивные одноэлектронные $n-\pi^*$ переходы (97%), которые перекрываются интенсивными соседними переходами в S_3 -состояние.

Если первые четыре возбужденные состояния имеют близкий состав для 2MSBQ и 4MMSBQ, то для S_5 -состояния наблюдаются существенные различия, табл. 2. Для обоих фотохромов это состояние является суперпозицией двух переходов. Один из них, $H-2 \rightarrow L$, происходит между МО, делокализованными по всей π -системе SBQ, во втором, $H-1 \rightarrow L+1$, участвуют МО, локализованные на BQ ядре. Переход $H-2 \rightarrow L$ является доминирующим (87%) в 2MSBQ, вклад второго перехода на порядок меньше (7%). В отличие от этого, в 4MMSBQ оба перехода вносят почти равный вклад в S_5 -состояние, 50% и 45%, табл. 2. Изменение характера перехода приводит к увеличению энергии возбуждения и силы осциллятора в 4MMSBQ по сравнению с 2MSBQ.

Оба эти эффекта — батохромный сдвиг и уменьшение интенсивности полосы поглощения в средней части спектра в 2MSBQ по сравнению с 4MMSBQ наблюдаются экспериментально, что хорошо видно на рис. 1, где сравниваются расчетные и измеренные спектры этих фотохромов.

В табл. 3 собраны параметры исследованных ранее и в настоящей работе производных SBQ. Из этих данных следует, что все исследованные соединения являются хорошими фотохромами с квантовыми выходами ФИ $\phi > 0.1$. Максимальными значениями ϕ_{ic} обладают производные с

метокси-группой в *орто*- и *пара*-положениях стирильного фрагмента, 2MSBQ и 4MSBQ, соответственно. Для этих же соединений наблюдаются минимальные значения $\phi_{fl} < 0.1$. Как отмечалось выше, флуоресценция и ФИ — это два конкурентных процесса в возбужденном S_1 -состоянии *транс*-изомера. При ФИ по диабатическому механизму, возбужденный *транс*-изомер из локального минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) S_1 -состояния с преодолением барьера изомеризуется в перпендикулярный конформер (ПК), который находится в глобальном минимуме на S_1 -ППЭ. Минимум на S_1 -ППЭ находится над максимумом на ППЭ S_0 -состояния, поэтому при переходе $S_1 \rightarrow S_0$ ПК с равной вероятностью (фактор распределения $\alpha = 0.5$) может дать *транс*- или *цис*-изомер [3]. Поскольку ПК имеет цвиттер-ионный характер, его стабильность увеличивается вследствие мезомерного эффекта метокси-группы в *орто*- или *пара*-положении стирильного фрагмента, что приводит к понижению глобального минимума и, соответственно, барьера перехода *транс*-изомер \rightarrow ПК на ППЭ S_1 -состояния. Константа скорости этого перехода становится больше константы скорости излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, что наблюдается экспериментально как увеличение ϕ_{ic} с одновременным уменьшением ϕ_{fl} .

При диабатическом механизме и факторе распределения 0.5 сумма квантовых выходов ($\phi_{fl} + 2\phi_{ic}$) характеризует долю возбужденного *транс*-изомера, который излучает свет и подвергается ФИ. С учетом ошибок измерения, для всех исследованных производных SBQ (в нейтральной форме) сумма ($\phi_{fl} + 2\phi_{ic}$) ~ 1 , табл. 3, из чего следует, что другие возможные процессы — внутренняя и интеркомбинационная конверсия вносят незначительный вклад в дезактивацию возбужденного *транс*-изомера, основные процессы — это флуоресценция и ФИ. Преобладание одного или другого процесса определяется структурой заместителей в SBQ.

Интересный эффект выявляется при сравнении 4MMSBQ и 4HMSBQ: при переходе от первого ко второму значение ϕ_{fl} уменьшается, а ϕ_{ic} увеличивается почти в полтора раза. Как показано выше, увеличение ϕ_{ic} может быть связано с понижением барьера перехода *транс*-изомер \rightarrow ПК на ППЭ S_1 -состояния и объясняется стабилизацией цвиттер-ионного ПК. Два сравниваемых производных SBQ различаются заместителями у атома кислорода. Стабилизирующее влияние гидроксигруппы в 4HMSBQ по сравнению с метокси-группой в 4MMSBQ можно было бы объяснить эффектом гиперконъюгации, но в данном случае отсутствует прямое сопряжение этих групп с π -системой SBQ. Возможно, эффект гиперконъюгации

Таблица 2. Вертикальные энергии возбуждения (E_{ex} , эВ), максимумы поглощения (λ_{max} , нм), силы осцилляторов (f) и состав переходов в низшие синглетные возбужденные состояния для *s-цис* конформеров, рассчитанные методом TD-B3LYP/6-31G*

Соединение	Сост. ^a	Состав ^b	%	E_{ex}	λ_{max}	f
2MSBQ	S ₁	H → L	86	3.38	366.4	0.8012
	S ₂	H-1 → L	45	3.66	338.5	0.2591
		H → L + 1	39			
		H → L	12			
	S ₃	H → L + 1	49	3.97	312.6	0.1244
		H-1 → L	45			
	S ₄	H-4 → L	97	4.03	307.5	0.0012
S ₅	H-2 → L	87	4.09	303.2	0.0053	
S ₆	H-1 → L + 1	54	4.36	284.3	0.4540	
	H-3 → L	32				
S ₇	H → L + 2	55	4.47	277.2	0.1264	
	H-3 → L	28				
	H-1 → L + 1	10				
4MMSBQ	S ₁	H → L	83	3.41	363.2	0.8805
	S ₂	H-1 → L	54	3.68	337.3	0.3575
		H → L + 1	27			
		H → L	15			
	S ₃	H → L + 1	60	3.99	310.6	0.1388
		H-1 → L	35			
	S ₄	H-4 → L	97	4.03	307.8	0.0011
S ₅	H-2 → L	50	4.27	290.3	0.2924	
	H-1 → L + 1	45				
S ₆	H-3 → L	75	4.42	280.8	0.0051	
	H → L + 3	16				
S ₇	H → L + 2	41	4.47	277.3	0.2764	
	H-1 → L + 1	28				
	H-2 → L	24				

^a Даны семь низших синглетно-возбужденных состояний с энергией менее 4.5 эВ; обозначения МО: H (highest occupied) – ВЗМО, L (lowest unoccupied) – НВМО; ^b приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 10%

O–H-связи передается через метиленовую группу. Необходимы дополнительные исследования для выявления причин влияния удаленного заместителя на фотофизические и фотохимические свойства SBQ.

Как видно из данных таб. 3, для исследованных стирилбензохинолинов в протонированной форме сумма ($\varphi_{fl} + 2\varphi_{tc}$) > 1, а также сумма ($\varphi_{tc} + \varphi_{ct}$) > 1. При адиабатическом механизме это возможно только в том случае, если форма S₁-ППЭ изменяется таким образом, что ФИ в направлениях *транс* → *цис* и *цис* → *транс* происходит не через единый глобальный минимум, а разными путями: в направлении *транс* → *цис* минимум сдвинут в сторону *цис*-изомера так, что $\alpha > 0.5$, а в

направлении *цис* → *транс* минимум сдвинут в сторону *транс*-изомера так, что $\alpha < 0.5$. Кроме того, изменение формы S₁-ППЭ может приводить к появлению дополнительных конических пересечений, а также адиабатических каналов реакции [3, 23].

Отметим, что для ряда производных SBQ, кроме ФИ, наблюдаются побочные реакции с квантовыми выходами на два порядка меньшими, чем для ФИ. Эти реакции могут протекать в обоих изомерах, например, такие реакции, как фотоприсоединение растворителя и фотовосстановление [21], или только в *цис*-изомере, как реакция фотоциклизации. Нельзя исключить, что побочные реакции с небольшими квантовыми выходами возможны и в тех производных SBQ, в кото-

Таблица 3. Квантовые выходы флуоресценции (Φ_{fl}) транс-изомеров, транс-цис (Φ_{tc}) и цис-транс (Φ_{ct}) фотоизомеризации стирилбензохинолинов

Соединение	Φ_{fl}	Φ_{tc}	Φ_{ct}	Ссылка
SBQ	0.74	0.19	0.38	[1]
2MSBQ ^a	0.084	0.39	0.44	Эта работа
3MSBQ ^a	0.67	0.26	0.33	[2]
4MSBQ	0.043	0.52	0.43	[2]
4MMSBQ	0.54	0.20	0.47	Эта работа
4HMSBQ	0.37	0.32	0.66	[14]
SBQ · HCl	0.09	0.44	0.47	[1]
2MSBQ · HCl	0.020	0.79	0.71	Эта работа
4MMSBQ · HCl	0.036	0.70	0.57	Эта работа

^a Наблюдаются побочные реакции с квантовыми выходами <0.01.

рых они пока не зафиксированы, поскольку не проявляются при непродолжительном облучении на фоне быстрой реакции ФИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из новых исследованных производных SBQ только 4MMSBQ является одновременно хорошим люминофором и фотохромом с квантовыми выходами $\Phi > 0.1$. Для 2MSBQ Φ_{fl} немного меньше 0.1, кроме того, при длительном облучении этого соединения обнаружена побочная реакция внутримолекулярной фотоциклизации цис-изомера, эффективный квантовый выход которой на два порядка меньше, чем Φ_{ct} . При сравнении полученных данных с исследованными ранее производными SBQ обнаружены интересные эффекты заместителей, которые можно объяснить в рамках диабатического механизма фотоизомеризации.

В протонированной форме (гидрохлориды) оба соединения имеют батохромно сдвинутые спектры поглощения и флуоресценции и являются хорошими фотохромами, т.к. подвергаются только ФИ с квантовыми выходами Φ_{tc} , $\Phi_{ct} > 0.5$, однако слабыми флуорофорами с $\Phi_{fl} < 0.1$.

Квантовохимические расчеты по теории функционала плотности (DFT) методом B3LYP/6-31G* для структуры соединений и методом TD-B3LYP/6-31G* для спектров поглощения и анализ переходов между молекулярными орбиталями позволили объяснить наблюдаемые различия в спектральных свойствах 2MSBQ и 4MMSBQ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-

119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00789).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будыка М.Ф., Лу В.М., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. С. 196.
2. Будыка М.Ф., Лу В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 177.
3. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 477.
4. Wysocki L.M., Grimm J.B., Tkachuk A.N., Brown T.A., Betzig E., Lavis L.D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 11206.
5. Lavoie-Cardinal F., Jensen N.A., Westphal V., Stiel A.C., Chmyrov A., Bierwagen J., Testa I., Jakobs S., Hell S.W. // Chem. Phys. Chem. 2014. V. 15. P. 655.
6. Moerner W.E. // J. Microscopy. 2012. V. 246. P. 213.
7. Szacilowski K. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3481.
8. Будыка М.Ф. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 154.
9. Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1947.
10. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. P. 280.
11. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
12. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I. // Chemistry Select. 2016. V. 1. P. 36.
13. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
14. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
15. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федюлова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
16. Лу В.М., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. С. 826.
17. Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtev A.R., Dodonov A.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780.
18. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
19. Gaussian 09, Revision D.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
20. Gade R., Porada T. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997. V. 107. P. 27.
21. Будыка М.Ф., Лу В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 185.
22. Mallory F.B., Rudolph M.J., Oh S.M. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4619.
23. Kitzig S., Thilemann M., Cordes T., Rick-Braun K. // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 1252.

УДК 514.14

ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В НЕСИММЕТРИЧНОЙ БИФОТОХРОМНОЙ ДИАДЕ С ПРОДОЛЬНОМ СДВИГОМ ФОТОХРОМОВ – ПРОИЗВОДНЫХ 3-СТИРИЛБЕНЗО[f]ХИНОЛИНА И ОКСИМЕТИЛЕНОВОЙ МОСТИКОВОЙ ГРУППОЙ

© 2021 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, Т. Н. Гавришова^а, В. М. Ли^а, С. А. Дозморov^{а, b}^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 08.07.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Синтезирована и исследована несимметричная бифотохромная диада D2, содержащая производные 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ). Структура диады разработана таким образом, чтобы препятствовать протеканию реакции [2 + 2] фотоциклоприсоединения, что достигнуто использованием оксиметиленовой мостиковой группы, двух разных SBQ фотохромов и продольным сдвигом их друг относительно друга. Под действием света в диаде зафиксирована реакция фотоизомеризации и перенос энергии между двумя SBQ фотохромами с эффективностью 99%, приводящий к тушению SBQ-донора и сенсбилизации SBQ-акцептора. Длинноволновая флуоресценция, которую можно было бы приписать эксиплексу, не наблюдалась. При длительном облучении диады наблюдалась побочная реакция, предположительно, фотоциклизация SBQ-акцептора. Квантовохимические расчеты относительной стабильности конформеров диады проведены с применением теории функционала плотности (DFT). Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что функционалы B3LYP-GD3 и M06-2X, учитывающие дисперсионные поправки, с базисом 6-31G*, возможно, переоценивают стабильность конформеров диады с π -стэкинг взаимодействием SBQ фотохромов, которые могут быть предшественниками эксиплексов.

Ключевые слова: диарилэтилен, бифотохромная диада, флуоресценция, фотоизомеризация, перенос энергии, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0023119321010095

Фотопереключаемые люминофоры (ФЛ) представляют интерес для применения в флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения (“наноскопии”) [1–3], в качестве фотонных молекулярных переключателей (МП) и молекулярных логических вентилях (МЛВ) [4–8]. Функции ФЛ могут выполнять как сложные супрамолекулярные конструкции и белки, так и сравнительно простые соединения, способные к фотоизомеризации, причем изомеры фотохрома должны обладать разными люминесцентными свойствами.

Такие свойства проявляют некоторые фотохромы из класса диарилэтиленов, в частности, производные 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ), которые имеют квантовые выходы обратимой *транс-цис* фотоизомеризации (ФИ) 0.2–0.5 и сравнимые по величине квантовые выходы флуоресценции *транс*-изомеров [9–11]. Чтобы соединение могло функционировать в качестве двухадресных фотонных МЛВ, оно должно содержать не менее двух

фотохромов. Например, бифотохромная диада, содержащая два ковалентно-связанных остатка 2-стирилхинолина, способна выполнять функции шести двухадресных МЛВ [7].

По сравнению с 2-стирилхинолином, производные SBQ имеют более высокие квантовые выходы ФИ и флуоресценции, а также батохромно сдвинутые спектры поглощения и излучения, что делает их более привлекательными фотохромами для построения МЛВ. Однако при исследовании фотохимических свойств бис-стирилбензохинолиновых диад было найдено [12–16], что в диадах, параллельно с реакцией ФИ, протекает реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), которая в данном случае является побочной и мешает функционированию МЛВ. Эффективность ФЦП в SBQ-диадах объясняется наличием жесткого ароматического “каркаса”, с которым связаны два SBQ фотохрома, и который ориентирует фотохромы в параллельных плоскостях. Такая ориентация заложена в структуре диад, чтобы спо-

способствовать образованию в возбужденном состоянии эксимера, флуоресценция которого может служить дополнительным каналом считывания информации при использовании диад в качестве МЛВ.

Известно, что интермедиатом реакции ФЦП является эксимер (или эксиплекс, если реагируют два разных производных этилена) [17–20]. По-видимому, в случае SBQ-диад, в эксимере (эксиплексе) конкурируют два процесса, фотофизический – флуоресценция, и фотохимический – реакция ФЦП, и второй процесс преобладает над первым.

Чтобы исключить реакцию ФЦП, но сохранить флуоресценцию эксимера, можно использовать разные требования к структуре “реагирующего” и “излучающего” эксимеров. Для протекания реакции ФЦП реагирующие этиленовые группы должны находиться на расстоянии не более 4.2 Å [21], в то время как для излучающего эксимера такого ограничения нет, требуется только плоскопараллельное расположение флуорофоров, обеспечивающее перекрытие их электронных оболочек, которое достигается при межмолекулярном расстоянии 3.3–5.5 Å, в зависимости от размера π -системы мономера [22].

В симметричных диадах SBQ фотохромы связаны с жестким каркасом одинаковыми мостиковыми группами. Вследствие π -стэкинг взаимодействия между SBQ фотохромами, в некоторых

конформерах диад этиленовые группы оказываются на расстоянии менее 4.2 Å друг от друга, что способствует реакции ФЦП [13–16]. Чтобы увеличить расстояние между этиленовыми группами, но оставить SBQ фотохромы в плоскопараллельной ориентации, нужно внести в структуру диады элемент асимметрии – сдвинуть фотохромы продольно в плоскости относительно друг друга, прикрепив их к жесткому каркасу мостиковыми группами разной длины. Этот подход был реализован и позволил понизить квантовый выход реакции ФЦП, но не исключить эту реакцию полностью.

В настоящей работе мы использовали другой подход. Асимметрия и сдвиг этиленовых групп достигнуты путем сочетания двух разных SBQ фотохромов. Была разработана структура (3-(*E*)-2-(4-((*E*)-2-бензо[f]хинолин-3-ил-винил)феноксиметил)-фенил}-винил)-бензо[f]хинолина – бифотохромной диады **D2**, в которой SBQ фотохромы соединены между собой оксиметиленовым мостиком, причем фотохром SBQ1 замещен в *para*-положении стирильного фрагмента, а фотохром SBQ2 – в *ortho*-положении, схема 1. Модельным фотохромом для SBQ1 является 3-(4-метоксиметилстирил)бензо[f]хинолин **M1**, для SBQ2 – 3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолин **M2**, схема 1, которые детально исследованы ранее [11].

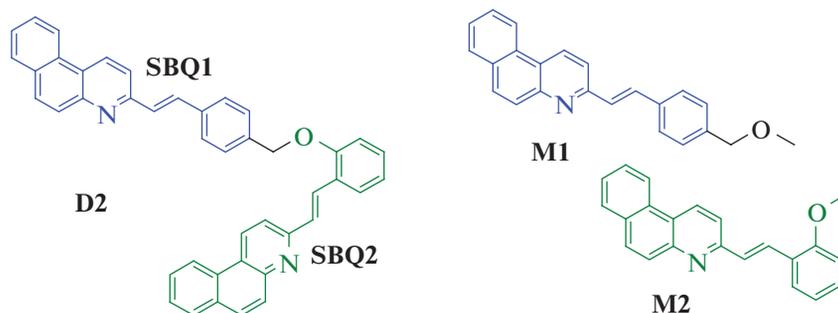


Схема 1. Структура бис-стирилбензохинолиновой диады **D2** и модельных (*E*)-3-(4-метоксиметилстирил)бензо[f]хинолина **M1** и (*E*)-3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолина **M2**.

Предварительные квантово-химические расчеты структуры диады **D2** по теории функционала плотности (DFT) показали возможность существования конформеров диады с π -стэкинг взаимодействием между SBQ фотохромами в основном S_0 -состоянии. Такие конформеры могут быть предшественниками эксимера (в данном случае – эксиплекса) в возбужденном S_1 -состоянии. Расчеты показали также, что даже в конформациях диады с максимально сближенными SBQ фотохромами расстояние между этиленовыми группами больше 4.2 Å, что делает невозможным реакцию ФЦП.

Диада **D2** была синтезирована, ее спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства были исследованы в сравнении со свойствами модельных SBQ. Экспериментальные исследования подтвердили наличие в диаде реакции ФИ и отсутствие реакции ФЦП. Отсутствуют также данные об образовании эксиплекса. В диаде наблюдается перенос энергии (ПЭ) между двумя SBQ-фотохромами, что приводит к тушению SBQ-донора и сенсibilизации SBQ-акцептора. Кроме того, при длительном облучении диады обнаружена побочная реакция, предположительно, внутримолекулярной фотоциклизации в *cis*-

изомере фотохрома SBQ2, которая наблюдалась ранее в модельном SBQ M2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диада D2 синтезирована исходя из 3-((E)-2-(4-(бромметил)фенил)-винил)-бензо[f]хинолина, салицилового альдегида и 3-метилбензо[f]хинолина (см. схему 2). Выход 38%. Белый порошок, т.пл. 188°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3053, 3032, 2922, 2853, 1599, 1578, 1483, 1452, 1407, 1241, 1104 ($\nu_{\text{сим}}$, C—O—C), 1025, 966 (δ , —CH=CH), 826, 745, 425. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.24 с (2H, CH₂), 6.97 – 7.07 м (2H), 7.26–7.30 м (1H), 7.46 д (1H, Ht-CH=, J 16.2 Гц), 7.52 д (1H, Ht-CH=, J 16.4 Гц), 7.55 д (2H, J 8.1 Гц), 7.60–7.74 м (6H), 7.76–7.82 м (4H), 7.90–7.95 м (2H), 7.97–8.00 м (4H), 8.16 д (1H, CH=, J 16.4 Гц), 8.60 дд (2H, J 6.6 Гц, J 7.6 Гц), 8.91 дд (2H, J 7.4 Гц, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 69.9, 112.1, 117.0, 118.5, 118.8, 120.5, 121.7, 123.2, 123.4, 125.2, 125.3, 126.0, 126.1, 126.2, 126.5, 126.6, 126.8, 127.2, 127.3, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 128.7 (2), 128.8, 129.9, 130.0, 130.1, 130.2, 130.6 (2), 132.5, 135.4, 136.5, 147.1 (2), 154.2, 155.0, 155.4. Найдено, %: С 87.24, Н 5.21, N 4.68. $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 87.43, Н 5.12, N 4.74.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Sperecord M-400. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (рабочая частота 500 МГц и 126 МГц) в CDCl_3 , величины химических сдвигов приведены по шкале δ , в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube Elemental. Температуры плавления определены на столике Кюфлера со скоростью нагрева 4 °С/мин.

Все исследования выполнены при комнатной температуре 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 [23], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ света использовали светодиоды LED-316 ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, FWHM = 11 нм), LED-371 ($\lambda_{\text{max}} = 371$ нм, FWHM = 8 нм), интенсивность действующего света (1–2) $\times 10^{-10}$ Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ для LED-316 и (1.1–1.2) $\times 10^{-9}$ Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ для LED-371 (измерена ферриоксалатным актино-

метром). Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%. Все эксперименты проводили при красном свете.

Квантовохимические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в двух вариантах, без и с эмпирической дисперсионной поправкой (GD3), и гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [24]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квантовохимические расчеты

Для оценки возможности существования конформеров диады D2 с π -стэкинг взаимодействием между SBQ фотохромами, были проведены DFT расчеты с использованием разных функционалов. Известно, что производные SBQ, вследствие вращения вокруг (квази)простой C—C-связи винил-бензохинолил, имеют два *s*-конформера, из которых более стабилен *s-цис*-конформер [10]. Такое соотношение стабильностей конформеров наблюдается и для производных M1 и M2. Расчет на уровне M06-2X/6-31G* показал, что *s-цис*-конформер энергетически выгоднее *s-транс*-конформера на 0.93 ккал/моль для M1 и 1.48 ккал/моль для M2, в обоих соединениях боковые заместители находятся в плоскости молекулы, рис. 1.

Стыковка оптимизированных структур модельных SBQ M1 и M2 по атому кислорода дала плоскую структуру диады, при оптимизации которой получен конформер D2-A, рис. 2. При оптимизации, в результате отталкивания электронных оболочек близко расположенных атомов водорода, SBQ фотохромы вышли из плоскости и конформер D2-A приобрел V-образную структуру. При оптимизации структуры диады с максимально удаленными друг от друга SBQ фотохромами получен развернутый конформер D2-B, рис. 2. При оптимизации структуры диады с максимально сближенными фотохромами, расположенными один над другим, получен U-образный конформер D2-C, рис. 2. На уровне B3LYP/6-31G* этот конформер нестабилен и при оптимизации трансформировался в конформер D2-A. Полные и относительные энергии конформеров, рассчитанные разными функционалами, приведены в табл. 1.

На всех уровнях расчета конформер D2-B менее стабилен, чем D2-A, табл. 1, поскольку для достижения максимально развернутой конфор-

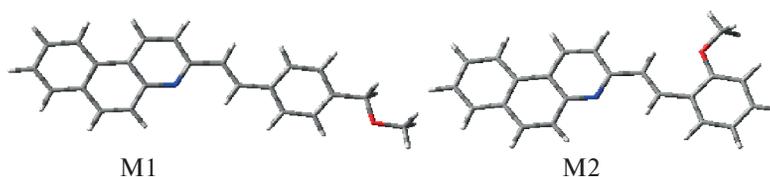


Рис. 1. Структуры *s-cis*-конформеров модельных SBQ M1 и M2, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G*.

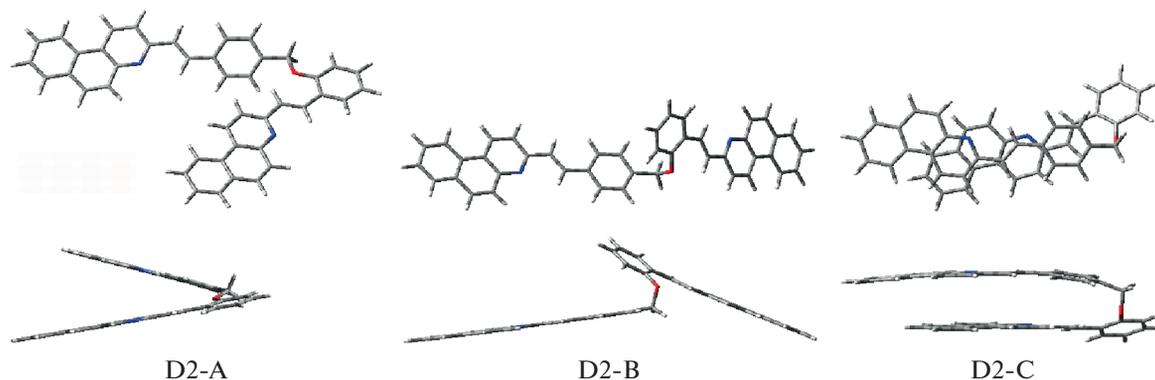


Рис. 2. Структуры конформеров диады D2, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G* (вид сверху и сбоку).

мации требуется выход боковых заместителей из плоскости соответствующего SBQ фотохрома, что энергетически невыгодно.

Гибридный функционал V3LYP хорошо зарекомендовал себя при расчете одиночных молекул, однако не подходит для расчета структур, в которых возможны нековалентные взаимодействия [25]. Такие π -стэкинг взаимодействия стабилизируют U-образный конформер D2-C, но на уровне V3LYP/6-31G* структура D2-C не является минимумом на ППЭ и при оптимизации трансформируется в структуру D2-A.

При добавлении к функционалу V3LYP эмпирической дисперсионной поправки GD3, а также при использовании гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, конформер D2-C оказывается самым стабильным, табл. 1, как и конформеры с π -стэкинг структурой ранее исследованных SBQ диад [15, 16]. Поскольку SBQ фотохромы в диаде D2 связаны очень коротким оксиметиленовым мостиком, не-

ковалентное связывание в конформере D2-C приводит к нарушению планарной структуры фотохромов, в основном SBQ1, рис. 2.

В конформерах D2-A и D2-B реакция ФЦП невозможна вследствие удаленности SBQ фотохромов друг от друга: разные функционалы предсказывают расстояние между этиленовыми группами в пределах 7.94–8.14 Å для D2-A и 9.07–9.42 для D2-B.

В конформере D2-C фотохромы находятся один над другим и максимально сближены вследствие π -стэкинг взаимодействия, но сдвинуты относительно друг друга. Расстояние между этиленовыми группами равно 5.06 Å на уровне V3LYP-GD3 и 4.87 Å на уровне M06-2X, что больше максимально допустимого (4.2 Å, см. выше), поэтому реакция ФЦП в конформере D2-C также невозможна. При дизайне структуры диады D2 предполагалось наличие именно этого свойства.

На рис. 3 показаны энергия и структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) и соседних МО для конформеров диады D2-A и D2-C и модельных стирилбензохинолинов M1 и M2. Замена метоксиметиленовой группы в стирильном фрагменте M1 на метокси группу в M2 приводит к незначительному повышению уровней граничных МО и уменьшению щели ВЗМО-НВМО на 0.03 эВ, что коррелирует с наблюдаемым небольшим батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения (ДВП) M2 по сравнению с M1 на 2 нм (0.02 эВ), см. ниже.

При объединении фотохромов в диаду в конформере D2-A уровни МО SBQ2 сохраняются, а

Таблица 1. Полная энергия (E_{tot} , а. е.) конформера D2-A и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) конформеров диады D2, рассчитанные разными функционалами, во всех случаях использован базис 6-31G*

Функционал	E_{tot}	ΔE		
	D2-A	D2-A	D2-B	D2-C
V3LYP	-1841.4110876	0	2.85	–
V3LYP-GD3	-1841.4831992	0	1.78	-9.04
M06-2X	-1840.6455476	0	1.73	-6.97

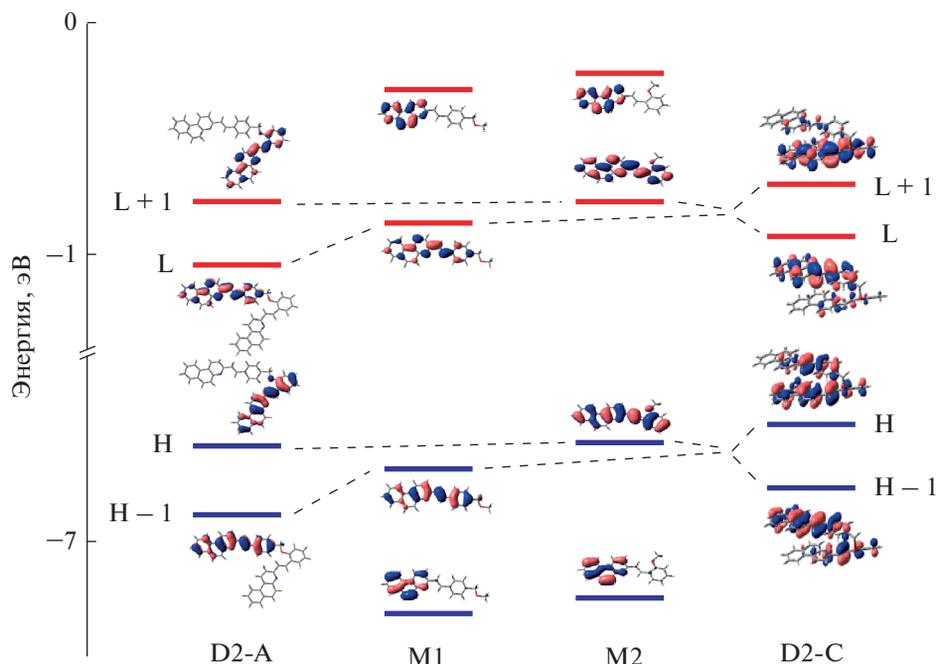


Рис. 3. Энергия и структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО, НОМО, H) и низшей вакантной (НВМО, LUMO, L) и соседних МО для конформеров диады D2-A и D2-C и модельных стирилбензохинолинов M1 и M2, расчет M06-2X/6-31G*.

МО SBQ1 уходят вниз по энергии, поэтому ВЗМО локализована на SBQ2, а НВМО — на SBQ1, рис. 3. Аналогичная картина наблюдается для конформера D2-B. В целом, в конформерах D2-A и D2-B МО попеременно локализованы на одном или другом SBQ фотохроме.

В конформере D2-C взаимодействие π -систем двух SBQ фотохромов приводит к делокализации МО по обоим фотохромам, но основной вклад в ВЗМО вносит π -система SBQ2, а в НВМО — SBQ1, рис. 3.

Важно отметить, что ВЗМО в моделях M1 и M2, а в диаде ВЗМО и ВЗМО-1 носят связывающий характер по двойной связи этиленовой группы, в то время как НВМО в моделях M1 и M2, а в диаде НВМО и НВМО+1 имеют разрыхляющий характер по двойной связи, что является предпосылкой протекания реакции ФИ при заполнении этих вакантных МО в возбужденном состоянии.

В табл. 2 приведены рассчитанные на уровне TD-M06-2X/6-31G* параметры низших синглетных возбужденных состояний модельных соединений и конформеров диады D2: энергии возбуждения, максимумы поглощения, силы осцилляторов и состав переходов. Сравнение с экспериментальными спектрами M1 и M2 (рис. 4), а также с данными метода TD-B3LYP [11] показывает, что метод TD-M06-2X завышает энергию переходов, но правильно передает соотношение между спектральными характеристиками соединений.

В модельных SBQ M1 и M2 основной вклад в ДВПП вносит интенсивный переход в S_1 -состоя-

ние, который обусловлен (на 89%) переносом электрона между граничными МО, делокализованными по всей π -системе SBQ. Рассчитанный небольшой bathochromic shift при переходе от M1 к M2 согласуется с экспериментом.

Анализ расчетных данных для диады показывает, что в конформере D2-A переход в низшее возбужденное S_1 -состояние представляет собой суперпозицию двух локализованных на разных SBQ фотохромах переходов $H \rightarrow L + 1$ (57%) и $H - 1 \rightarrow L$ (35%) с преимущественным вкладом SBQ2, табл. 2, рис. 3.

В конформере D2-C малоинтенсивный переход $S_0 \rightarrow S_1$ обусловлен переносом электрона между граничными МО $H \rightarrow L$, делокализованными по π -системам обоих фотохромов. По сравнению с конформером D2-A, для D2-C расчет предсказывает на 0.2 эВ более низко лежащее S_1 -состояние, что соответствует bathochromic сдвигу полосы поглощения на 17 нм.

В обоих конформерах диады изоэнергетические переходы $S_0 \rightarrow S_2$ (3.94 эВ) обладают самой большой силой осциллятора. Для обоих конформеров эти переходы имеют качественно одинаковый состав, $H - 1 \rightarrow L$ и $H \rightarrow L + 1$, но в конформере D2-A переходы происходят между МО, локализованными на одном и том же фотохроме, т.е. это суперпозиция локальных переходов в SBQ1 и SBQ2 фотохромах, а в конформере D2-C те же МО делокализованы по обоим фотохромам, рис. 3.

Таблица 2. Вертикальные энергии возбуждения (E_{ex}), максимумы поглощения (λ_{max}), силы осцилляторов (f) и состав переходов (вклад $> 15\%$) в низшие синглетные возбужденные состояния модельных стирилбензохинолинов M1 и M2 и диады D2 (см. структуры на рис. 1 и 2), рассчитанные методом TD-M06-2X/6-31G*

Соединение	Сост. ^a	Состав ^b	%	E_{ex} (эВ)	λ_{max} (нм)	f
M1	S ₁	H → L	89	3.90	317.8	1.1461
	S ₂	H-1 → L H → L + 1	45 33	4.27	290.5	0.2586
	S ₃	H-4 → L	81	4.41	281.0	0.0018
	S ₄	H-1 → L + 1 H-2 → L	66 20	4.81	257.7	0.4498
M2	S ₁	H → L	89	3.88	319.4	1.0487
	S ₂	H-1 → L H → L + 1	42 36	4.26	291.0	0.1980
	S ₃	H-4 → L	81	4.41	281.3	0.0017
	S ₄	H-2 → L H-1 → L + 1	45 36	4.76	260.7	0.1202
D2-A	S ₁	H → L + 1 H-1 → L	57 35	3.85	322.4	0.5458
	S ₂	H-1 → L H → L + 1	53 32	3.94	314.8	1.5463
	S ₃	H-3 → L H-2 → L + 1 H → L + 3 H-1 → L + 2	25 21 18 15	4.25	291.6	0.0820
	S ₄	H-3 → L H-2 → L + 1 H → L + 3	24 22 17	4.27	290.3	0.4030
D2-C	S ₁	H → L	69	3.65	339.3	0.0377
	S ₂	H → L + 1 H-1 → L	49 29	3.94	314.8	1.3203
	S ₃	H-1 → L H → L	28 17	4.17	297.3	0.0034
	S ₄	H-2 → L + 1 H → L + 3	20 16	4.20	294.9	0.2285

^a Даны четыре низшие синглетно-возбужденные состояния; обозначения МО: H (highest occupied) – ВЗМО, L (lowest unoccupied) – НВМО. ^b Приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 15%.

Таким образом, квантовохимические расчеты показывают, что для диады D2 возможны конформеры, имеющие в основном S₀ состоянии π-стэкинг структуру со сближенными SBQ фотохромами, которая может быть предшественником эксиплекса, образующегося в возбужденном S₁ состоянии. Рас-

чет предсказывает батохромно сдвинутый спектр поглощения для π-стэкинг структуры; при образовании эксиплекса следует ожидать батофлорно сдвинутый спектр флуоресценции. В то же время реакция ФЦП в эксиплексе не будет протекать, т.к. расстояние между этиленовыми группами

двух SBQ фотохромов больше максимально допустимого для этой реакции.

Экспериментальные исследования подтвердили второй вывод – реакция ФЦП в диаде D2 не происходит, однако батофлорно сдвинутая флуоресценция также не наблюдается. Если эксиплекс и образуется, безызлучательные каналы дезактивации в нем преобладают над излучательным.

Синтез диады D2

Исходя из структуры, существует несколько вариантов синтеза диады D2. Используя отработанную ранее методику синтеза производных SBQ конденсацией 3-метилбензо[f]хинолина и

замещенных бензальдегидов [15], был протестирован вариант синтеза сначала двух SBQ-фотохромов с последующим соединением их между собой. Однако затем было найдено, что оптимальным является другая последовательность, состоящая в постепенном наращивании структуры диады, схема 2. По этой схеме вначале был синтезирован фотохром SBQ1 с бромметильным заместителем – 3-((E)-2-(4-(бромметил)фенил)-винил)-бензо[f]хинолин, к которому затем присоединили салициловый альдегид в реакции нуклеофильного замещения, а на последней стадии достроили фрагмент фотохрома SBQ2 в реакции конденсации с 3-метилбензо[f]хинолином.

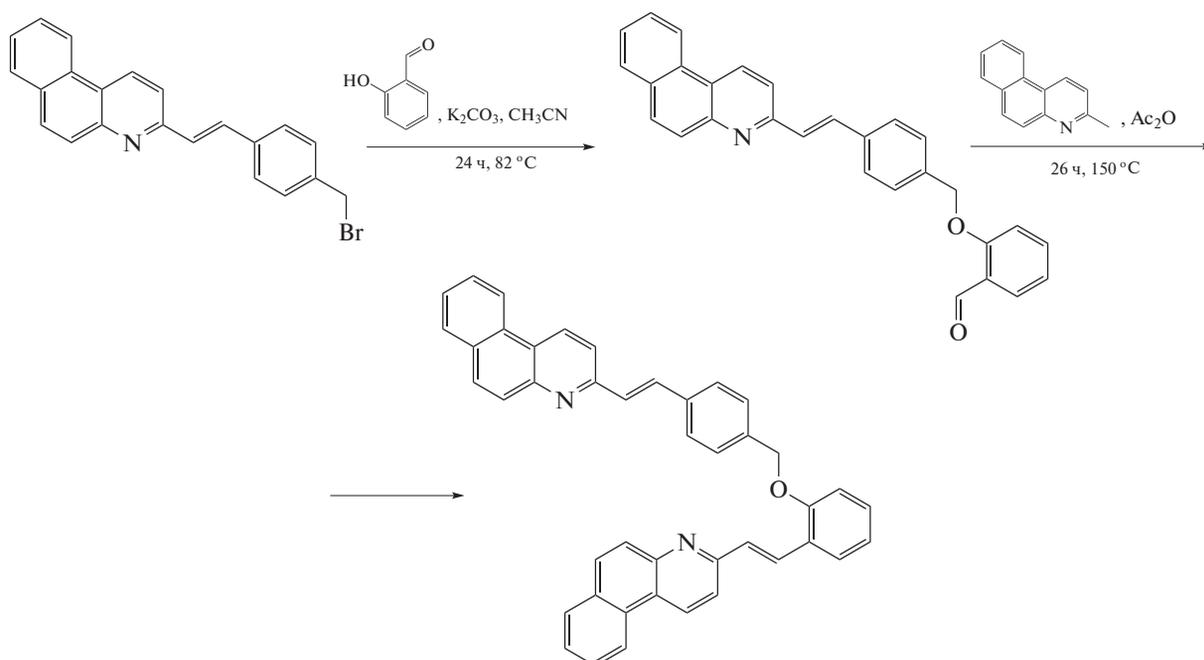


Схема 2. Схема синтеза диады D2.

Спектрально-люминесцентные свойства

Модельные SBQ обладают колебательно-разрешенными ДВПП в УФ-А диапазоне спектра с максимумами 357 и 375 нм для M1 и 360 и 377 нм для M2 (рис. 4, спектры 1 и 2). Эти особенности сохраняются в спектре поглощения диады D2, максимумы ДВПП равны 358 и 376 нм, рис. 4. Экспериментальный спектр диады (рис. 4, спектр 3), практически, совпадает с рассчитанным как сумма спектров модельных SBQ (рис. 4, спектр 4); небольшие различия двух спектров свидетельствуют о незначительном взаимодействии двух фотохромов в S₀-состоянии.

Исходя из молярных показателей поглощения (МПП) модельных SBQ, можно оценить соотношение между эффективностями поглощения света каждым фотохромом в зависимости от длины волны облучения. Например, на длине волны 316

нм M1 поглощает в 1.56 раз больше света, чем M2, а на длине волны 375 нм, наоборот, M2 поглощает в 1.11 раз больше света, чем M1.

Оба SBQ фотохрома являются люминофорами. Как и спектр поглощения, спектр излучения M2 (рис. 4, спектр б) сдвинут в сторону длинных волн относительно спектра M1 (рис. 4, спектр 5). Максимумы (λ_{fl}) и квантовые выходы флуоресценции (φ_{fl}) равны 401 нм (с плечом 383 нм) и 0.54 для M1, 413 нм и 0.084 для M2 [11]. Энергии 0-0 переходов равны 26260 см⁻¹ (3.26 эВ) для M1 и 25850 см⁻¹ (3.20 эВ) для M2.

Поскольку S₁-состояние M1 лежит на 0.06 эВ выше, чем M2, с учетом близкого расположения фотохромов в диаде (см. выше), можно ожидать эффективного синглет-синглетного ПЭ от SBQ1

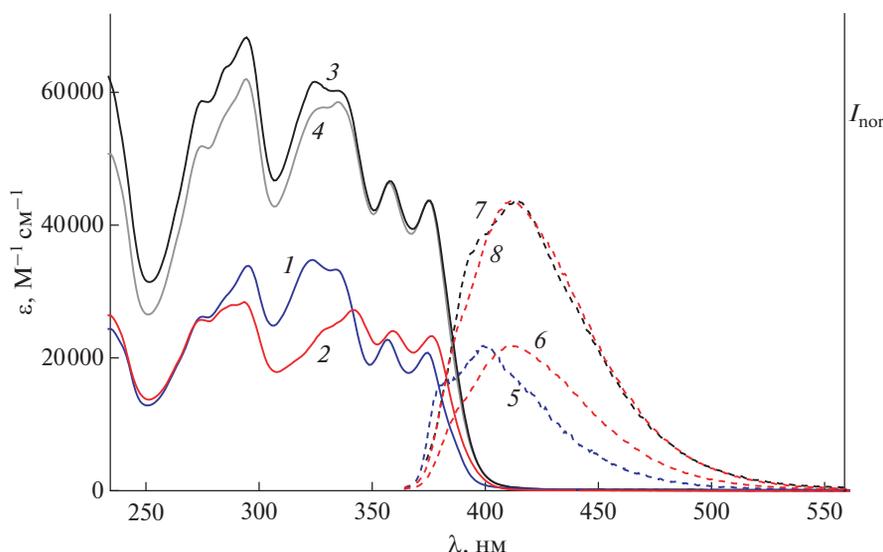


Рис. 4. Спектры поглощения (левая ось): модельных фотохромов (1) *E*-M1 и (2) *E*-M2, *EE* изомера диады D2 (3) экспериментальный и (4) рассчитанный как сумма спектров модельных соединений; нормированные спектры люминесценции (правая ось, возбуждение 356 нм): (5) *E*-M1, (6) *E*-M2, (7) *EE*-D2, (8) *E*-M2 в масштабе спектра (7).

к SBQ2, что будет приводить к тушению первого и сенсбилизации второго.

Согласно теории диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ, предложенной Фёрстером [26], константа скорости ПЭ определяется уравнением

$$k_{ET} = (1/\tau_D)(R_0/R)^6,$$

где τ_D – время жизни донора в отсутствии акцептора, R – расстояние между донором и акцептором, R_0 – радиус Фёрстера, расстояние, на котором донор тушится на 50%. Радиус Фёрстера определяется как

$$R_0^6 = 9000(\ln 10)\phi_D\kappa^2J/128\pi^5N_A n^4,$$

где ϕ_D – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствии акцептора, κ – ориентационный фактор, N_A – число Авогадро, n – показатель преломления среды, J – интеграл перекрытия спектров, который, в свою очередь, определяется как

$$J = \int I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda,$$

Таблица 3. Интегралы перекрытия спектров (J) и радиусы Фёрстера (R_0) для разных донорно-акцепторных пар модельных SBQ фотохромов

	Донор	Акцептор	$J/10^{12}$ $M^{-1} cm^{-1} nm^4$	R_0/nm
1	<i>E</i> -M1	<i>E</i> -M2	86.8	3.04
2	<i>E</i> -M2	<i>E</i> -M1	27.3	1.84
3	<i>E</i> -M1	<i>Z</i> -M2	5.0	1.89
4	<i>E</i> -M2	<i>Z</i> -M1	2.6	1.24

где $I_D(\lambda)$ – нормированный спектр флуоресценции донора ($\int I_D(\lambda)d\lambda = 1$), $\epsilon_A(\lambda)$ – МПП акцептора ($M^{-1} cm^{-1}$), λ – длина волны (нм).

Используя спектры поглощения и флуоресценции модельных SBQ, были рассчитаны интегралы перекрытия для разных донорно-акцепторных пар, которые приведены в табл. 3. Там же даны значения радиусов Фёрстера, которые оценены с использованием среднеквадратичной величины $\kappa^2 = 2/3$ [26]; для разных конформеров диады D2 этот параметр имеет разное значение, зависящее от взаимной ориентации дипольных моментов переходов донора и акцептора энергии.

Формально, ПЭ в направлении SBQ1 → SBQ2 возможен в изомерах диады *EE* и *EZ*, а в направлении SBQ2 → SBQ1 – в изомерах *EE* и *ZE*. Однако, исходя из рассчитанных параметров, преобладающими являются процессы с ПЭ, в которых донором является *E*-SBQ1: *E*-SBQ1 → *E*-SBQ2 и *E*-SBQ1 → *Z*-SBQ2. Для этих донорно-акцепторных пар получены максимальные значения R_0 (табл. 3). Это вывод согласуется со сделанным выше на основании сравнения энергий 0-0 переходов.

Действительно, спектр излучения диады, $\lambda_{fl} = 414$ нм (рис. 4, спектр 7), а также квантовый выход флуоресценции, $\phi_{fl} = 0.093$, практически, совпадают с аналогичными параметрами для M2. При сравнении спектра флуоресценции диады со спектром M2 в том же масштабе (рис. 4, спектр 8) выявляется небольшое плечо в спектре диады при 400 нм, которое соответствует положению полосы излучения M1, поэтому его следует отнести к остаточному излучению SBQ1 в диаде. Исходя из соотношения площадей полос в шкале волновых

чисел, доля SBQ1 в полосе излучения диады составляет 2.5%. На длине волны возбуждения (356 нм), как следует из соотношения МПП, SBQ1 поглощает 49.5% света, и поскольку для диады $\phi_{\text{fl}} = 0.093$, получаем для квантового выхода флуоресценции SBQ1 в диаде $\phi_{\text{fl}}' = 0.0046$.

Теперь можно рассчитать эффективность (квантовый выход) ПЭ в диаде: $\phi_{\text{ET}} = 1 - \phi_{\text{D}}'/\phi_{\text{D}}$, где ϕ_{D} и ϕ_{D}' – это квантовые выходы флуоресценции донора (SBQ1) в свободном состоянии и в присутствии акцептора (SBQ2 в диаде.) Используя в качестве ϕ_{D} значение ϕ_{fl} для M1 (0.54), получаем для диады D2 $\phi_{\text{ET}} = 0.99$.

Таким образом, в диаде D2 наблюдается эффективный ПЭ от SBQ1 к SBQ2, который проявляется в люминесцентных и, как показано ниже, также в фотохимических свойствах диады. В то же вре-

мя не наблюдается батифлорно сдвинутый спектр флуоресценции, который можно было бы отнести к излучению эксиплекса. По-видимому, квантовохимические расчеты переоценивают стабильность конформеров с π -стэкинг взаимодействием, в которых возможно образование эксиплексов.

Фотохимические свойства

Фотохимические свойства производных стирилбензохинолинов M1 и M2 изучены ранее [11]. Оба соединения подвергаются обратимой ФИ, схема 3, с квантовыми выходами *транс-цис* (ϕ_{tc}) и *цис-транс* (ϕ_{ct}) ФИ $\phi_{\text{tc}} = 0.20$ и $\phi_{\text{ct}} = 0.47$ для M1 и $\phi_{\text{tc}} = 0.39$ и $\phi_{\text{ct}} = 0.44$ для M2. Кроме того, для M2 обнаружена побочная реакция фотоциклизации (ФЦ) *цис*-изомера с образованием производных 12b-азония-бензо[с]хризена.

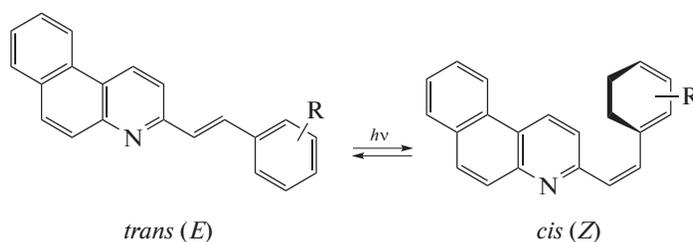


Схема 3. Фотоизомеризация производных 3-стирилбензо[f]хинолина.

При облучении диады D2 светом 316 на начальной стадии (0–1300 с) наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции *транс-цис* ФИ производных SBQ: уменьшение поглощения в области 270–390 нм с одновременным ростом в коротковолновой области, рис. 5. При этом наблюдалась изобестическая точка (ИТ) 269.7 нм, а кинетическая кривая, практически, вы-

ходила на плато, что можно было рассматривать как достижение ФС реакции ФИ, рис. 5, вставка.

Для бифотохромной диады в цикле реакций ФИ участвуют четыре изомера – *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*, схема 4, соотношение концентраций которых в реакционной смеси по достижении ФС зависит от соотношения МПП и квантовых выходов ФИ.

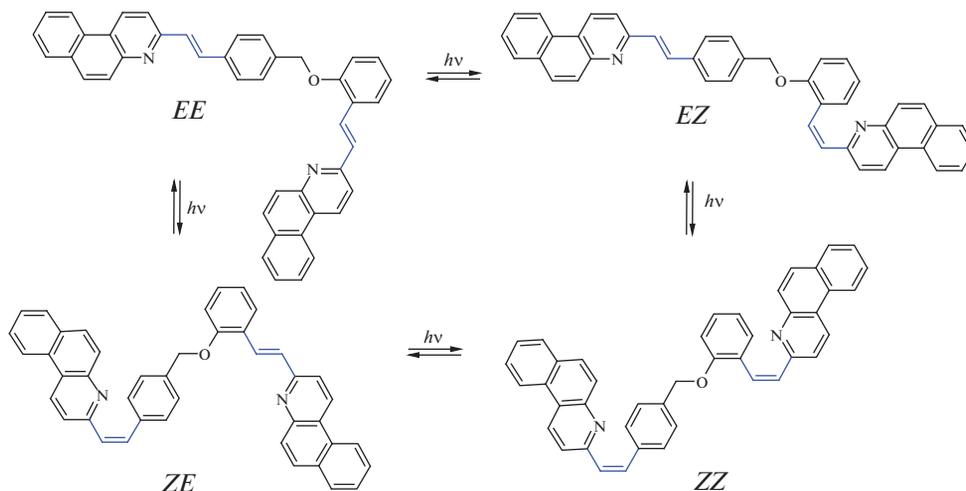


Схема 4. Цикл реакций фотоизомеризации бифотохромной диады D2 (с фрагментами SBQ в форме *s-цис*-конформеров).

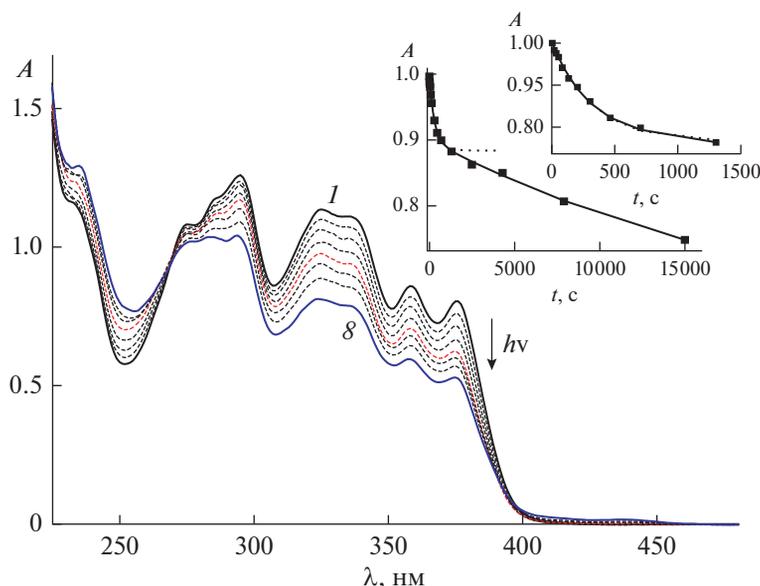


Рис. 5. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады D2 (2×10^{-5} M) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность 1.2×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, общее время фотолиза (I–δ) 15000 с; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые, рассчитанные по моделям “6 уравнений” (сплошная линия) и “2 уравнения” (пунктирная линия), см. текст.

Однако при облучении диады D2 достигалось не истинное, а квази-ФС, поскольку при увеличении времени облучения на порядок и более происходило дальнейшее уменьшение полосы поглощения и наблюдался сдвиг ИТ. На этой стадии наблюдался также рост полосы в области 430–440 нм. Поскольку эти спектральные изменения аналогичны таковым при облучении модельного M2, мы предположили, что они связаны с реакцией ФЦ *cis*-изомера фотохрома SBQ2, которая возможна в *EZ* и *ZZ* изомерах диады.

Применение метода главных компонент (МГК, principal component analysis) [27, 28] к анализу спектральных изменений при фотолизе диады D2 подтвердило наличие в реакционной смеси дополнительных хромофоров, связанных с протеканием реакций, побочных по отношению к ФИ. На начальных стадиях фотолиза анализ МГК показал наличие только трех независимых хромофоров. Это объясняется тем, что спектр любого из четырех изомеров диады (т.е. хромофоров) является алгебраической суммой спектров трех других изомеров, например, $ZZ = (EZ + ZE - EE)$, т.е. независимы только три хромофора. Однако при анализе всего массива спектров, полученных при фотолизе диады, МГК показал появление в реакционной смеси дополнительных независимых хромофоров, которые, как указано выше, логично приписать продуктам реакции ФЦ.

Это наглядно видно, если при анализе к матрице экспериментальных спектров при фотолизе диады D2 добавить модельные спектры изомеров диады, рассчитанные исходя из спектров *транс*- и

cis- изомеров модельных SBQ M1 и M2. На рис. 6 показан график счетов, на котором экспериментальные и модельные спектры представлены в общем базисе первых трех сингулярных векторов. Каждая точка на графике соответствует конкретному спектру, при анализе учитывался спектральный диапазон 255–480 нм с шагом 1 нм, т.е. исходная матрица включала 226 значений оптической плотности для каждого спектра. Звездочками отмечены точки, соответствующие модельным спектрам изомеров диады. Следует обратить внимание на разницу масштабов шкал по векторам p_2 и p_3 на рис. 6б.

Все четыре изомера диады D2 спектрально различаются, поэтому точки *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ* на рис. 6 образуют четырехугольник, который ограничивает область возможных спектральных изменений, связанных с реакциями ФИ двух SBQ фотохромов в диаде. Четырехугольник лежит в одной плоскости p_1-p_2 , что обусловлено наличием только трех независимых хромофоров. Несовпадение начальной точки кривой на рис. 6 с точкой *EE* связано с небольшим различием экспериментального и модельного спектров диады, что обсуждалось выше, рис. 4.

Движение по вектору p_1 связано со спектральными изменениями при реакции ФИ обоих фотохромов диады, в то время как по вектору p_2 реакции ФИ SBQ1 и SBQ2 разнонаправлены и четко различаются. На рис. 6а, 6б хорошо видно, что вначале экспериментальная кривая движется по направлению *EE-EZ*, т.е. вначале спектрально проявляется, практически, только реакция ФИ

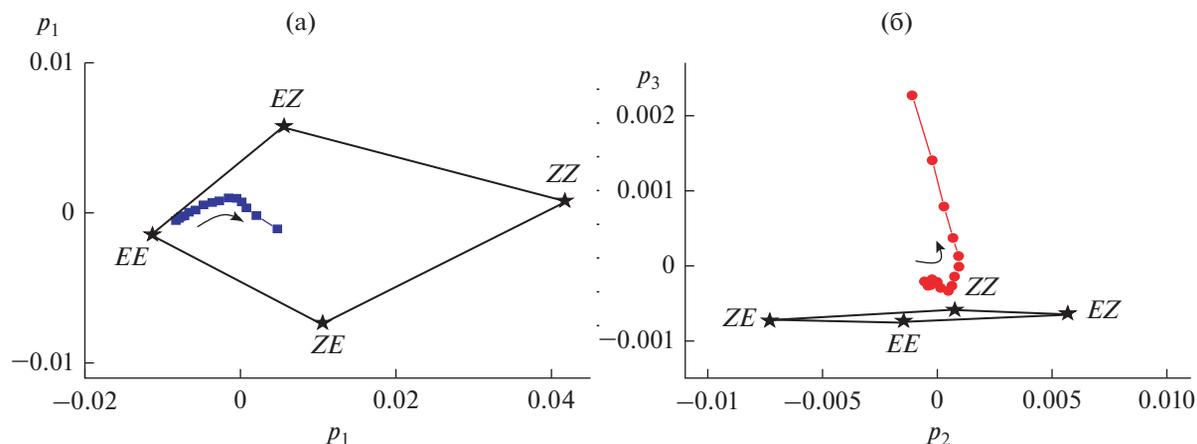


Рис. 6. График счетов – обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады D2 светом 316 нм, экспериментальные спектры представлены в общем базисе первых сингулярных векторов (а) p_1 и p_2 , (б) p_2 и p_3 . Звездочками отмечены точки, соответствующие модельным спектрам изомеров диады (см. текст), стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

SBQ2. Отсутствие спектральных проявлений реакции ФИ SBQ1 (движение вдоль стороны $EE-ZE$) согласуется с выводом о практически полном ПЭ от SBQ1 к SBQ2 в EE изомере диады D2, в результате чего фотохимическая активность SBQ1 потушена. Сопоставление с рис. 5, вставка, показывает, что начальный участок кривой до излома на графиках МГК, рис. 6, соответствует начальному участку быстрых спектральных изменений на кинетической кривой.

Точка излома на графиках МГК, рис. 6, характеризует достижение квази-ФС в реакции ФИ SBQ2. После прекращения быстрых спектральных изменений, связанных с этой реакцией, при длительном облучении начинают проявляться существенно более медленные изменения, связанные с другой реакцией. По вектору p_2 эти спектральные изменения направлены в сторону ZE изомера диады и обусловлены реакцией *транс-цис* ФИ SBQ1, но включение в анализ вектора p_3 показывает, что они связаны также с появлением новых хромофоров, поскольку график МГК выходит из плоскости p_1-p_2 , рис. 6б. Поэтому можно сделать вывод, что в медленные спектральные изменения при длительном фотолизе диады D2 вносит вклад не только реакция *транс-цис* ФИ SBQ1, которая в EE изомере, практически, потушена в результате ПЭ на SBQ2, но и реакция ФЦ *цис*-изомера SBQ2 в EZ и ZZ изомерах диады.

Поскольку бифотохромная диада D2 содержит два разных фотохрома, кинетику ФИ диады по схеме 4 можно описать упрощенной системой дифференциальных уравнений (1)–(4) (см. подробнее [29, 30]):

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct1}\varepsilon_{c1}c_{ZE} + \varphi_{ct2}\varepsilon_{c2}c_{EZ} - (\varphi_{tc1}\varepsilon_{t1} + \varphi_{tc2}\varepsilon_{t2})c_{EE})I_0F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc1}\varepsilon_{t1}c_{EE} - (\varphi_{ct1}\varepsilon_{c1} + \varphi_{tc2}\varepsilon_{t2})c_{ZE} + \varphi_{ct2}\varepsilon_{t2}c_{ZZ})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc2}\varepsilon_{t2}c_{EE} - (\varphi_{ct2}\varepsilon_{c2} + \varphi_{tc1}\varepsilon_{t1})c_{EZ} + \varphi_{ct1}\varepsilon_{c1}c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc1}\varepsilon_{t1}c_{EZ} + \varphi_{tc2}\varepsilon_{t2}c_{ZE} - (\varphi_{ct1}\varepsilon_{c1} + \varphi_{ct2}\varepsilon_{c2})c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

где ε_i – МПП изомера i на длине волны облучения, c_i – концентрация этого изомера, I_0 – интенсивность действующего света, $F = (1-10^{-A})/A$ – фотокинетический фактор, A – оптическая плотность, представляющая собой сумму поглощения всех компонентов реакционной смеси. При выводе уравнений (1)–(4) приняты следующие упрощения: предположено, что, независимо от изомера диады, реакция *транс-цис* ($E \rightarrow Z$) и *цис-транс* ($Z \rightarrow E$) ФИ SBQ1 происходит с квантовыми выходами φ_{tc1} и φ_{ct1} , соответственно, а ФИ SBQ2 – с квантовыми выходами φ_{tc2} и φ_{ct2} .

Кроме того, для диады D2 следует учесть две реакции ФЦ, которые протекают в Z -SBQ2 фотохроме в EZ и ZZ изомерах диады с образованием фотоциклопродуктов РСР1 и РСР2. Для упрощения примем, что обе реакции имеют одинаковый квантовый выход φ_{pc} . Для описания этих реакций необходимо добавить уравнения (5) и (6), а также соответствующие члены добавить к уравнениям (3) и (4):

$$dc_{PCP1}/dt = \varphi_{pc}\varepsilon_{c2}c_{EZ}I_0F, \quad (5)$$

$$dc_{PCP2}/dt = \varphi_{pc}\varepsilon_{c2}c_{ZZ}I_0F. \quad (6)$$

Необходимо учесть еще один фактор. Все фотохимические превращения SBQ2 в EE и EZ изомерах диады D2 протекают как при прямом возбуждении SBQ2, что учтено в рассмотренной си-

стеме дифференциальных уравнений, так и при сенсбилизации вследствие ПЭ от SBQ1. Относительный вклад этих каналов возбуждения зависит от соотношения МПП SBQ1 и SBQ2 на длине волны облучения. По данным спектрально-люминесцентного анализа, в *EE* изомере диады эффективность ПЭ от *E-SBQ1* к *E-SBQ2* равна 0.99. ПЭ возможен также от *E-SBQ1* к *Z-SBQ2* в *EZ* изомере диады. Интеграл перекрывания спектров для акцептора *Z-SBQ2* на порядок меньше по сравнению с акцептором *E-SBQ2*, табл. 3, поэтому для эффективности ПЭ от *E-SBQ1* к *Z-SBQ2* принято значение 0.5.

С учетом этих упрощений, систему дифференциальных уравнений (1)–(6) решали численно путем минимизации среднеквадратичной ошибки оптической плотности $\Delta A = (\sum(A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием уравнений (1)–(6), A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Получены следующие значения квантовых выходов: $\varphi_{\text{тс1}} = 0.015$, $\varphi_{\text{с1}} = 0.002$, $\varphi_{\text{тс2}} = 0.51$, $\varphi_{\text{с2}} = 0.61$ и $\varphi_{\text{рс}} = 0.006$. Рассчитанная аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 5 сплошной линией. Из полученных данных следует, что для *Z-SBQ2* в диаде D2, как и для модельного M2, квантовый выход реакции ФЦ на два порядка меньше квантового выхода реакции ФИ.

Сравнение результатов расчета по системе уравнений (1)–(6) с результатами анализа МГК показывает адекватность предложенной кинетической схемы для описания спектральных изменений при фотоллизе диады D2. На рис. 7 показана кинетика изменения относительных концентраций изомеров диады, включая продукты фотоциклизации. Видно, что в начальный период до 1300 с проявляется, практически, только реакция ФИ SBQ2, что соответствует наблюдению ИТ в этот период, рис. 5, а также ходу графика МГК вдоль отрезка *EE-EZ* в плоскости p_1-p_2 , рис. 6.

Точка достижения максимума концентрации *EZ* изомера (рис. 7, кривая 3) соответствует точке излома на графиках МГК (рис. 6) и характеризует достижение квази-ФС в реакции ФИ SBQ2. Расчет показывает, что в этот момент времени более 95% смеси составляют только *EE* (23.4%) и *EZ* (71.9%) изомеры диады, содержание *ZZ* изомера равно 2.9%, *ZE* изомера – 1%, а продуктов фотоциклизации – 0.8%.

После достижения квази-ФС начинается медленный спад кинетической кривой, рис. 5, вставка, в реакционной смеси начинают накапливаться продукты фотоциклизации (PCP1 и PCP2), этот период времени соответствует выходу графика МГК из плоскости p_1-p_2 и ходу кривой по третьему вектору p_3 , рис. 6б. Становится заметным также рост содержания других изомеров диады, *ZZ* (кривая 4) и, в последнюю очередь, *ZE*

изомера (кривая 2), рис. 7. Очевидно, что основной канал образования *ZE* изомера – через *EZ* и *ZZ* изомеры, схема 5, а не напрямую из *EE* изомера, т. к. этот канал, практически, потушен вследствие ПЭ. Появление изомеров диады, содержащих фотохром *Z-SBQ1*, соответствует повороту графика МГК после излома в отрицательную сторону по вектору p_2 , рис. 6.

Следует подчеркнуть сходство и различие между кинетическими кривыми на рис. 5 (вставка) и рис. 7, и кривой на графике МГК на рис. 6. В их основе лежат одни и те же спектральные изменения при облучении диады D2 светом, хотя график МГК не имеет шкалы времени. Принципиальное различие состоит в том, что при анализе МГК *a priori* не используется никакой гипотезы о структуре хромофоров и сути протекающих превращений. График МГК выявляет только тот факт, что в реакционной системе существует несколько разных хромофоров, между которыми происходят переходы, но МГК не может раскрыть химическую сущность этих хромофоров и характер происходящих реакций.

В отличие от этого, кинетические кривые рассчитываются на основе модели, в которую уже вложено представление о структуре соединений и механизме реакций. Однако даже в рамках одной модели кривые могут иметь разный вид, в зависимости от использованных параметров. И наоборот, иногда по другой модели также можно аппроксимировать экспериментальные данные. Например, исходя из полученных значений квантовых выходов, которые для реакции ФИ SBQ2 на порядок и более превосходят значения для других реакций, наблюдаемых в реакционной системе, в начальный период времени можно пренебречь этими другими реакциями. Максимально простая кинетическая модель “ФИ только SBQ2 фотохрома” с учетом только уравнений (1) и (2) и 100% ПЭ на начальном участке дает значения $\varphi_{\text{тс2}} = 0.48$ и $\varphi_{\text{с2}} = 0.09$. Рассчитанная по этой модели кинетическая кривая показана на вставке на рис. 5 пунктирной линией. До 1300 с кривые, рассчитанные по моделям “6 уравнений” и “2 уравнения” неразличимы. Но затем кривая модели “2 уравнения” выходит на плато, т.е. простая модель “только одна реакция” неспособна описать дальнейшее уменьшение оптической плотности и появление в реакционной смеси новых независимых хромофоров при увеличении времени облучения до 15000 с.

Полученные данные по спектрально-люминесцентным и фотохимическим свойствам диады D2 обобщены на рис. 8 в виде диаграммы термов. Диада представляет собой ковалентно связанную донорно-акцепторную пару, где донором энергии является фотохром SBQ1, акцептором – SBQ2. Отнесение термов произведено на основании спектров модельных фотохромов M1 и M2. Для термов низших синглетно-возбужденных состояний, локализованных на SBQ1 ($S_{1,D}$) и SBQ2 ($S_{1,A}$) фото-

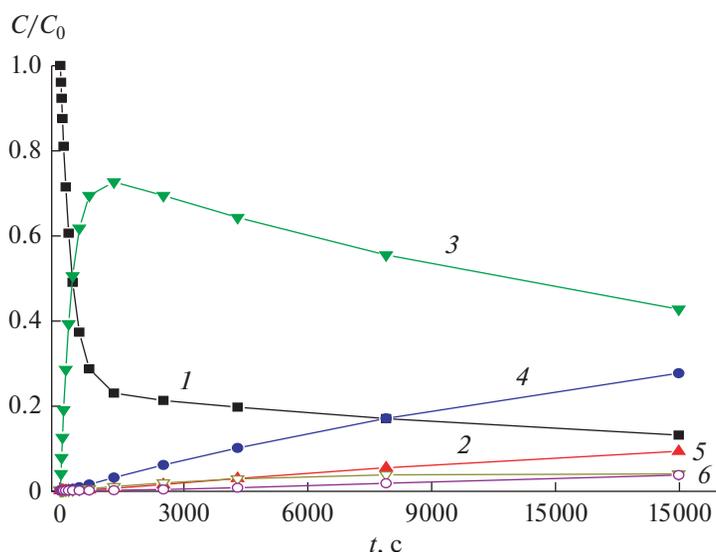


Рис. 7. Относительная концентрация изомеров диады D2 при облучении светом 316 нм: (1) EE, (2) ZE, (3) EZ, (4) ZZ, (5) PCP1 и (6) PCP2.

хромах, показано положение уровней 0–0 переходов, рассчитанных по пересечению спектров поглощения и люминесценции, для термов S_2 -состояний приведены энергии вертикальных (франк-кондонских) переходов, рассчитанные по положению максимумов полос поглощения.

В диаде наблюдается несколько конкурентных фотофизических и фотохимических процессов. Под действием света возбуждаются оба фотохрома, поскольку их спектры поглощения перекрываются, а доля света, поглощенного каждым фотохромом, определяется соотношением МПП на длине волны облучения. Оба фотохрома флуоресцируют и подвергаются реакции ФИ, однако в SBQ1 эти процессы потушены, поскольку основной канал дезактивации возбужденного SBQ1 — это перенос энергии на SBQ2, приводящий к тушению первого и сенсibilизации второго фотохрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с целью предотвращения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), разработана структура несимметричной диады D2, в которой два разных стирилбензохинолиновых (SBQ) фотохрома с заместителями в *орто*- и *пара*- положениях стирильных фрагментов соединены оксиметиленовой мостиковой группой, что обеспечило продольный сдвиг фотохромов друг относительно друга.

Квантовохимические расчеты относительной стабильности конформеров диады по теории функционала плотности (DFT) с применением функционалов B3LYP-GD3 и M06-2X, учитывающих дисперсионные поправки, с базисом 6-31G*, предсказали возможность существования стабильных конформеров диады с π -стэкинг взаи-

модействием SBQ фотохромов, в которых невозможна реакция ФЦП, но которые могут быть предшественниками эксиплексов, обладающих длинноволновой флуоресценцией.

Диада D2 была синтезирована, ее спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства исследованы в сравнении со свойствами модельных SBQ. Под действием света в диаде происходила реакция фотоизомеризации и перенос энергии между двумя SBQ фотохромами с эффективностью 99%, приводящий к тушению SBQ-донора и сенсibilизации SBQ-акцептора. Длинноволновая флуоресценция эксиплекса не наблюдалась. При длительном облучении диады обнаружена побочная реакция, предположительно, фотоциклизация SBQ-акцептора, поскольку в соответствующем модельном фотохроме M2 наблюдалась аналогичные спектральные изменения.

В отличие от ранее исследованных SBQ диад, в случае диады D2 не получено ни химического (реакция ФЦП), ни физического (батифлорно сдвинутый спектр флуоресценции) свидетельства образования эксиплекса (эксимера для симметричных диад). На основании сравнения расчетных и экспериментальных данных сделан вывод, что функционалы B3LYP-GD3 и M06-2X, возможно, переоценивают стабильность конформеров диады с π -стэкинг взаимодействием SBQ фотохромов. Возможно также, что такие конформеры все же существуют и дают эксиплекс, но безызлучательные каналы дезактивации в нем преобладают над излучательным.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Ана-

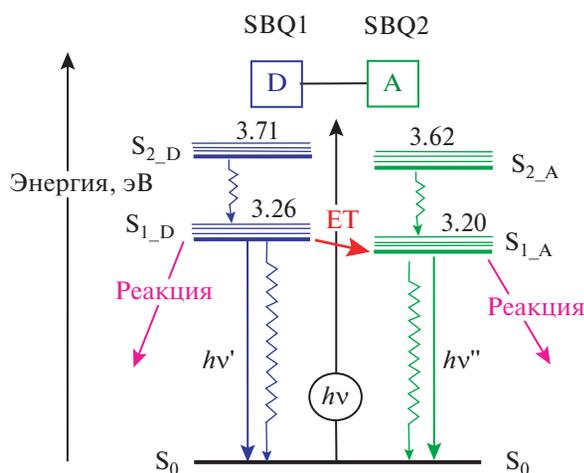


Рис. 8. Диаграмма термов для *EE* изомера бис-стирилбензохинолиновой диады D2; ET (energy transfer) – перенос энергии, донором (D) энергии является фотохром SBQ1, акцептором (A) – SBQ2; для S_1 -термов указаны энергии 0-0 переходов, для S_2 -термов – энергии вертикальных (франк-кондонских) переходов, рассчитанные по максимумам полос поглощения модельных фотохромов M1 и M2.

литического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00789).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wysocki L.M., Grimm J.B., Tkachuk A.N., Brown T.A., Betzig E., Lavis L.D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 11206.
2. Lavoie-Cardinal F., Jensen N.A., Westphal V., Stiel A.C., Chmyrov A., Bierwagen J., Testa I., Jakobs S., Hell S.W. // *Chem. Phys. Chem.* 2014. V. 15. P. 655.
3. Moerner W.E. // *J. Microscopy.* 2012. V. 246. P. 213.
4. Szacilowski K. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 3481.
5. Будыка М.Ф. // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. С. 154.
6. Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 1947.
7. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavriushova T.N., Li V.M. // *Nanotechnol. Russ.* 2012. V. 7. P. 280.
8. Будыка М.Ф. // *Успехи химии.* 2017. Т. 86. С. 181.
9. Будыка М.Ф., Ли В.М., Поташова Н.И. // *Химия высоких энергий.* 2013. Т. 47. С. 196.
10. Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // *Химия высоких энергий.* 2015. Т. 49. С. 177.
11. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А. // *Химия высоких энергий.* 2021. Т. 55. № 1. С. 13.
12. Budyka M.F., Gavriushova T.N., Potashova N.I., Chernyak A.V. // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 106.
13. Budyka M.F., Gavriushova T.N., Potashova N.I. // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. P. 36.
14. Budyka M.F., Gavriushova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // *Chemistry Select.* 2018. V. 3. P. 10651.
15. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А. // *Химия высоких энергий.* 2019. Т. 53. С. 206.
16. Caldwell R.A., Creed D. // *Acc. Chem. Res.* 1980. V. 13. P. 45.
17. Matsubara C., Kojima M. // *Tetrah. Lett.* 1999. V. 40. P. 3439.
18. Gierschner J., Mack H.G., Oelkrug D., Waldner I., Rau H. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 257.
19. Shu K., Zhao J., Yuan S., Dou Y., Lo G.V. // *Internat. J. Photoenergy.* 2014. 874102.
20. Chung J.W., You Y., Huh H.S., An B.K., Yoon S.J., Kim S.H., Lee S.W., Park S.Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8163.
21. Krueger R.A., Blanquart G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 10325.
22. Becker H.D. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 145.
23. Gaussian 09, Revision D.01 // *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
24. Riley K.E., Pitonak M., Jurecka P., Hobza P. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 5023.
25. 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.
26. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // *Химия высоких энергий.* 2010. Т. 44. С. 436.
27. *Pomerantsev A.L., Chemometrics in Excel,* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.
28. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Гак Ю.В., Гринева И.А. // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. С. 204.
29. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А. // *Химия высоких энергий.* 2019. Т. 53. С. 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИЗА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2020 г. Л. Ю. Джаббарова^а, *, И. И. Мустафаев^а

^аИнститут Радиационных Проблем НАН Азербайджана, AZ 1143 Баку, Азербайджан

*E-mail: clala@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

После доработки 28.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

В качестве объекта исследования использовались образцы дизельного топлива из природных нефтей Азербайджана. Лабораторные исследования проводились на гамма-источнике Co^{60} при мощности дозы $P = 0.10–0.18$ Гр/с в интервалах поглощенных доз $D = 15–150$ кГр. Представлены результаты хроматографического, ИК-спектроскопического исследований. Установлены концентрации, радиационно-химические выходы полученных газов. Определены плотность, вязкость, йодные числа до и после гамма-излучения при различных поглощенных дозах образцов топлив и оценена их радиационная стойкость.

Ключевые слова: топливо, радиолиз, газы, дизельное топливо

DOI: 10.31857/S0023119320060066

ВВЕДЕНИЕ

Современные топлива должны иметь хорошую испаряемость, иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя, даже в условиях радиационного излучения. Дизельное топливо (ДТ) с температурой кипения $180–360^{\circ}C$, плотностью $0.790–0.860$ г/см³ получают из прямогонной нефти с последующей гидроочисткой и депарафинизацией. К важнейшим эксплуатационным характеристикам дизельных топлив относятся: плотность, вязкость, химическая стабильность, температура вспышки, склонность к нагарообразованию. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационного излучения имеет важное практическое значение. Исследовалось воздействие радиации на эксплуатационные характеристики дизельного топлива в статических условиях по обычной методике до и после гамма-радиолиза. Ранее исследовалось воздействие радиации на различные углеводородные топлива [1–4]. Целью данной работы является исследование влияния радиационного излучения на технические характеристики ДТ. Результаты таких исследований позволяют выяснить влияние радиолиза на состав ДТ и возможные изменения качеств ДТ.

МЕТОДИКА

Образцы ДТ по 2.5 мл, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, подвергались радиолизу при комнатной температуре на гамма-источнике Co^{60} типа МРХ γ -30 при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с в интервалах поглощенных доз: $15–150$ кГр с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. А

также облучались образцы ДТ по 200 мл в колбах для исследования влияния поглощенной дозы на изменение некоторых технических характеристик топлива. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640-IR (Фирма VARIAN) в диапазоне волновых чисел ($4000–400$ см⁻¹). Образцы снимали в виде пленок, толщиной $d = 1$. Отнесение полос полученных спектров проводились, как описано в [5]. Газовые продукты анализировались газохроматографическим методом. Были использованы хроматографы: “Цвет-102” для анализа углеводородов $C_2–C_7$ и “Газохром”-3101 для анализа H_2 , CO , CH_4 . Мощность дозы γ -излучения определялась этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах $12–15\%$. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900–85. Вязкость определяли по ГОСТ 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2, соответствующие ГОСТу 10028-81. Йодные числа определялись на спектрометре “BRUKER MPA”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационно-химический выход газов является характеристикой радиационной устойчивости органических соединений, которые могут быть основными компонентами топлив. В табл. 1 представлены рассчитанные средние радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз $15–150$ кГр.

Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при поглощенной дозе 0.64 кГр в диапазоне температур $50–250^{\circ}C$ представлены в табл. 2.

Таблица 1. Средние радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз 15–150 кГр при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с

Газы	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	ΣC ₃	ΣC ₄	ΣC ₅	ΣC ₆	ΣC ₇
Дизельное топливо	0.626	0.0008	0.0004	0.0019	0.0005	0.0014	0.0026	0.0069	0.0005

Таблица 2. Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при поглощенной дозе 0.64 кГр в диапазоне температур 50–250°C

Температура, С°	Газы								
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	ΣC ₃	ΣC ₄	ΣC ₅	ΣC ₆	ΣC ₇
50	0	0.14	0.01	0.42	0.07	0.7	0.5	0.5	0.07
100	4.2	1.05	0.14	2.1	0.07	1	1	0.61	0.21
150	10	1.4	0.21	3.36	0.08	1	2	1	0.21
200	22	4	1.19	5	0.08	2	3	1	0.42
250	44.4	7.84	2	8.14	0.35	2.9	4.3	2	1.47

Изменение свойств ДТ в результате гамма-радиолиза и при хранении 4 месяца показаны в табл. 3.

Проведенные исследования показали, что при высокотемпературном радиолизе при поглощенной дозе 0.64 кГр в топливах влияние температуры на ход ионно-молекулярных радиолитических реакций может проявляться вследствие температурной зависимости скорости реакций и термической нестабильности свободных радикалов. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной йодного числа и фактических смол. Почти для всех светлых топлив нормируется йодное число, как показатель наличия в них непредельных углеводородов, обуславливающих химическую неустойчивость этих продуктов. Под влиянием температуры, кислорода воздуха, действия металлов, света и др. факторов непредельные углеводороды быстро окисляются и полимеризуются. Это приводит к осмолению топлив и ухудшению их эксплуатационных свойств. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Топлива высокой плотности вследствие большой дальности топливного факела, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, спо-

собствуют увеличению скорости изнашивания деталей, повышению нагароотложений. При значительной вязкости дизельных топлив, особенно при пониженных температурах, мелкодисперсная фаза отстаивается медленно. Значительное содержание ее в топливе приводит к увеличению износа механических деталей топливной системы двигателя.

Ниже представлены результаты ИК-спектроскопического исследований образцов дизельного топлива до и после гамма-излучения.

В исходном дизельном топливе наблюдаются полосы деформационных колебаний групп CH₃ (1376–1380 см⁻¹) и колебания связей C–H в алканах (1470–1435 см⁻¹). Наблюдаются кумулированные двойные связи N₃ (2160–2120 см⁻¹) и альдегидная группа C=O (2880–2650 см⁻¹) присоединенная к гетероатомам CH₃. А также наблюдаются значительные валентные колебания N–H-групп (3154 см⁻¹) – тиофены, фураны и валентные метиленовые колебания CH₂ (2940–2915 см⁻¹). После 120 ч облучения (76 кГр) наблюдается увеличение в 2 раза интенсивности циклов (2920 см⁻¹) валентных метиленовых CH₂-групп и присоеди-

Таблица 3. Изменение свойств ДТ в результате гамма-радиолиза и при хранении 4 мес.

Характеристики дизтоплива		Время облучения, час										
D = 15–150 кГр. T = 20°C		0	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240
Вязкость Д/Т, мм ² /с ²	Сразу после обл.	5	5.1	5.16	5.19	5.23	5.39	5.48	5.6	5.72	5.8	6
	Через 4 месяца после обл.	5	5.3	5.4	5.45	5.54	5.6	5.76	5.8	5.93	6.2	6.6
Плотность Д/Т, кг/м ³	Сразу после обл.	851	853	854	855	856	857	858	860	862	864	868
	Через 4 мес. обл.	851	858	870	875	888	890	893	896	898	900	908
Йодное число Д/Т	Сразу после обл.	11.7	12.4	13.1	13.7	12.6	11.6	10.6	10	8.7	5.6	3
	Через 4 мес. после обл.	11.7	9.2	10.6	10.8	10	8.2	6	5.6	4.5	3.1	1.6

ненных к гетероатомам групп $O-CH_3$, а также валентных колебаний CH_3 (2853 см^{-1}). Появляются ($3400-3200\text{ см}^{-1}$) внутри- и межмолекулярные N -связи в димерах и полимерах. Также увеличиваются интенсивность валентных колебаний NH (первичные амины NH_2). Появляются арилнитрилы (2224 см^{-1}). После облучения 240 ч (153 кГр) происходит резкое увеличение циклов валентных метиленовых групп CH_2 (2917 см^{-1}) в 8 раз, а интенсивность валентных колебаний CH_3 -групп ($2860-2960\text{ см}^{-1}$) в 2–3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ

Расширяется применение органических материалов в условиях эксплуатации, когда они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных реакторов, ускорителей электронов. Эффект воздействия излучения на углеводороды топлива зависит от их химического строения. Все топлива являются органическими соединениями, поэтому ионизирующие излучения приводят к химической деструкции и к образованию новых химических структур. В результате действия гамма-излучения возникают электроны, обладающие большой энергией, которые способны изменить химические свойства молекул. Образуются димеры и полимеры как продукты рекомбинации радикалов. Под влиянием гамма-радиолиза легко рвутся вторичные, третичные и четвертичные связи $C-C$ и вторичные связи $C-N$. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры. Более стабильными к действию гамма-излучения являются полиядерные арены, состоящие из 2–4 колец. Это послужило основанием рекомендовать этот класс соединений для использования в качестве гидравлических жидкостей и смазочных масел, работающих в условиях высоких температур и радиоактивного излучения. Такие соединения показали высокую радиационную стойкость даже при интенсивном γ -излучении. Ранее исследовались влияние ионизирующего излучения на различные углеводороды, моторные топлива для выяснения действия радиолиза и последствия произошедших изменений в их составе [7–10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в интервалах поглощенных доз 15–150 кГр в дизельных топливах протекают химические процессы, приводящие к изменению технических характеристик топлива, таких как плотность, вязкость, йодные числа. В результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства ДТ ухудшаются. При исследовании влияния ионизирующего излучения на органические материалы выделяются два характерных периода времени: сразу после радиолиза и послерадиационный эффект. Изменения, происходящие в момент радио-

лиза могут иметь обратимый или необратимый характер. Обратимые эффекты зависят от мощности дозы. Необратимые изменения свойств материалов зависят от поглощенной дозы, температуры и сохраняются после радиолиза, вызывая химические превращения молекул. Под действием радиолиза происходит одновременно сшивание линейных молекул, ведущее к увеличению молекулярного веса, а также к их расщеплению. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. Низкая стабильность дизельных топлив приводит к накоплению смол, которые будут отлагаться на иглах распылителей. Нагары и отложения на форсунках нарушают подачу топлива и снижают мощность двигателя. Увеличение вязкости может снизить скорость расхода горючего. Большая вязкость повышает выделение дыма в процессе сгорания топлива и увеличивает потребление топлива. Полученные результаты дополняют имеющиеся знания в области влияния ионизирующего излучения на изменение физико-химических свойств жидких органических топлив на примере дизельного топлива.

Дальнейшие исследования будут направлены на повышение стойкости нефтяных топлив к воздействию повышенных температур и ионизирующего излучения путем введения в состав топлива небольших количеств (0.1–10 мас. %) противорадиационных препаратов, которые обеспечивают эффективную защиту материалов, подвергающихся облучению в условиях, вызывающих окислительные процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джаббарова Л.Ю.* // Химия Высоких Энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 471.
2. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Акберов Р.Я. и др.* //Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований 2019. № 9. С. 101.
3. *Jabbarova L., Mustafayev I.* // J. Applied Spectroscopy. 2018. V. 85(4). P. 686.
4. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З.* // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 7. Ч. 2. С. 239.
5. *Наканиси К.* // Инфракрасные спектры и строение органических соединений, пер. с англ., М.: Мир, 1985. 234 с.
6. Радиационная стойкость органических материалов / Справочник, под ред. Милинчук В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат. 1986. 272 с.
7. *Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р.* // Альтернативная Энергетика и Экология. Изд: Научно-техн. центр "ТАТА". 2009. № 5(73). С. 22.
8. *Пономарев А.В., Першуков В.А., Смирнов В.П.* // Ядерная Физика и Инжиниринг. 2014. Т. 5. № 11–12. С. 1001.
9. *Ponomarev A.V., Holodkova E.M., Ershov B.G.* // Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. Iss. 9. P. 1440.
10. *Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю.* // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 652.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ИК СПЕКТРЫ И “ОСТРУЮ” ТОКСИЧНОСТЬ ПОЛИВИЛИВОВОГО СПИРТА

© 2021 г. С. Р. Аллаяров^{a, *}, Д. В. Корчагин^a, У. Ю. Аллаярова^a, Д. А. Диксон^{b, **}, Д. В. Мищенко^{a, c, ***}, Е. Н. Климанова^a, И. А. Фролов^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черногловка, 142432 Россия

^bАлабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США

^cНаучно-образовательный центр в городе Черногловка Московского государственного областного университета, Мытищи, 141014 Россия

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

**E-mail: dadixon@ua.edu

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

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Облучение γ -лучами вносит кардинальные изменения в ИК-спектр поливинилового спирта, наблюдается снижение интенсивности полос поглощения ОН- и СН-групп, а также появляются новые полосы, обусловленные колебаниями ненасыщенных связей. Увеличение дозы γ -облучения от 100 до 3500 кГр, практически не приводит к появлению новых полос поглощения, при этом возникает сложный ряд полос поглощения и увеличивается интенсивности существующих полос в диапазоне частот, характерных для валентных колебаний групп ненасыщенных связей, которые, в свою очередь находят отражения в проявлениях указанных тенденций в изменении цвета после γ -облучения, а также указывают на радиационную карбонизацию полимерной цепи. Исследование острой токсичности и класса острой токсичности исходного поливинилового спирта и его γ -облученного до 2000 кГр аналога позволяют отнести их к 4 классу малотоксичных лекарственных соединений.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гамма-облучение, ИК-спектры, острая токсичность

DOI: 10.31857/S0023119321010022

Поливиниловый спирт (ПВС) является искусственным нетоксичным термопластиком, обладающим хорошими адгезионными свойствами, и характеризуется превосходной биосовместимостью и биоразлагаемостью, растворимостью в воде, в алифатических гликолях, глицерине и в водных растворах мочевины. Все это позволяет широко использовать ПВС и композиты на его основе в медицине, фармацевтической и пищевой промышленности [1–6]. Это обстоятельство требует обеспечения стерильности и биологическую безопасность используемых материалов, для решения которых в последнее время широко применяется радиационная стерилизация, позволяющая эффективно удалить микроорганизмы всех видов, находящихся на всех стадиях развития. Данный способ обработки материалов из ПВС становится еще более востребованным в связи с проблематичностью использования других способов стерилизации из-за использования ПВС в качестве плазмозаменителя при переливании крови, как лубриканта для глазных капель и контактных линз, как агента эмболизации в медицинских мероприятиях, а также в качестве глазирующего агента и компонента, обеспечиваю-

щего связывание воды (пищевая добавка E1203). При использовании радиационной стерилизации ПВС крайне необходимо обеспечение сохранности его химической структуры, поскольку она определяет его уникальность. Решение этого вопроса требует достоверной научной информации о механизме и кинетике процесса радиационной деструкции ПВС.

В настоящей работе описаны результаты исследования влияния γ -облучения на ИК спектры и острую токсичность ПВС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок промышленного ПВС без дополнительной очистки. Радиолит ПВС γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при мощности дозы γ -облучения 3 Гр/с. ИК спектры ПВС до и после гамма-облучения регистрировали в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} на Фурье-спектрометре Bruker ALPHA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR). Условия регистрации спектров: температура 296 К, количество сканов 16.

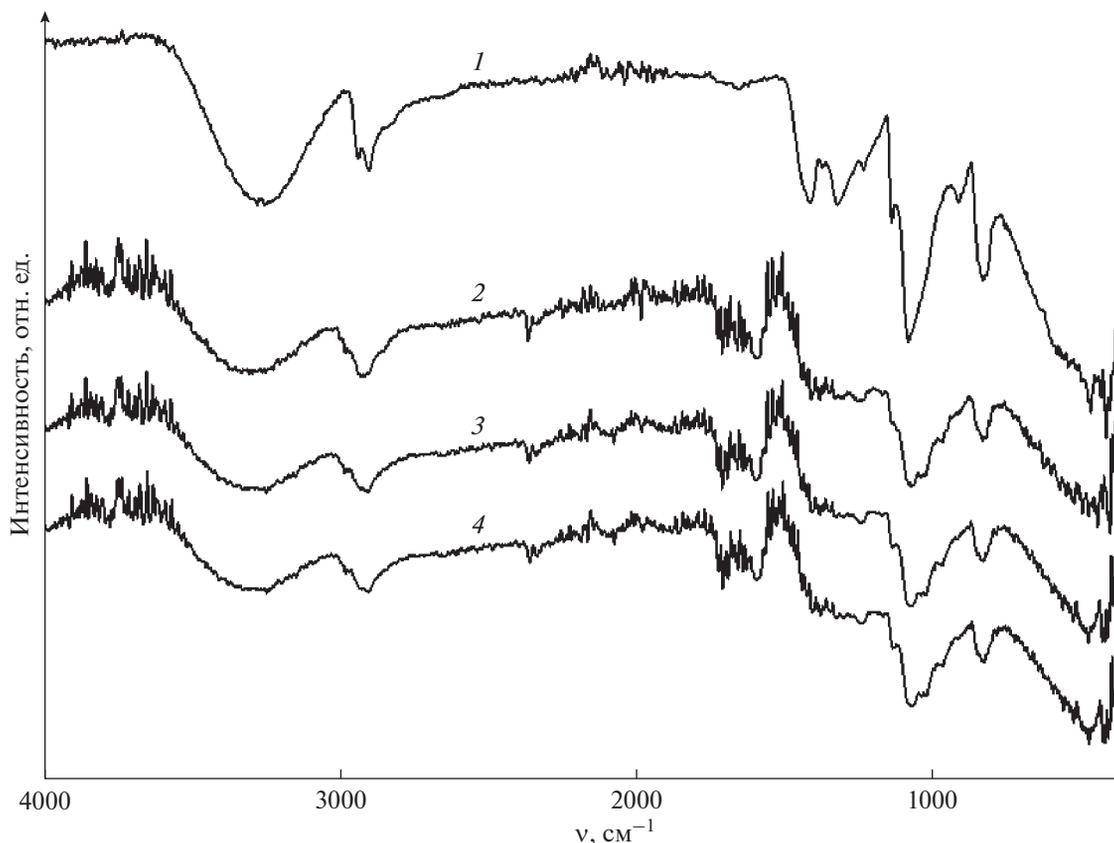


Рис. 1. Вид ИК спектров образцов ПВХ в зависимости от дозы γ -облучения (кГр): 0 (1), 100 (2), 2300 (3), 3500 (4).

Исследование токсичности γ -облученного ПВХ проводили при его однократном внутрижелудочном введении самцам мышей линии BDF₁ весом от 22 до 24 г. В опыте использовались клинически здоровые животные, находившиеся в одинаковых условиях содержания и кормления. Для перорального введения животным ПВХ растворяли в 1% растворе крахмала в дистиллированной воде, и готовили в виде 20% раствора. Индивидуальный объем вводимой дозы для каждого животного рассчитывали исходя из значения массы тела и дозы исследуемого вещества. Введение растворов ПВХ осуществляли с использованием специализированного внутрижелудочного зонда. Для определения «острой» токсичности при однократном пероральном введении были испытаны дозы — 1000; 2000; 3000; 4000 и 5000 мг/кг. На каждую дозу использовали по 4 животных. В течение двух недель за ними велось наблюдение. Учитывали гибель животных и клиническую картину интоксикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование γ -облученного ПВХ методом ИК спектроскопии

Общий вид ИК спектров образцов ПВХ, облученных различной дозой γ -излучения, представ-

лены на рис. 1, со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

Спектр образца ПВХ до γ -облучения (рис. 1, спектр 1) соответствует данным, представленным в литературе [7–14]. В ИК-спектре исходного ПВХ наблюдается широкая и интенсивная полоса на $3620\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с центром при 3270 см^{-1} (рис. 2, спектр 1), обусловленная валентными колебаниями O–H-связей [15–17]. Дублет в районе волновых чисел $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ отвечает асимметричным (2944 см^{-1}) и симметричным (2903 см^{-1}) валентными колебаниями C–H-связей в метиленовых группах ПВХ [9, 11, 18]. В спектре ПВХ регистрируются полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям различных функциональных групп, таких как C–H ($1417, 1326, 918, 834\text{ см}^{-1}$), C–O ($1375, 480, 407\text{ см}^{-1}$) и O–H ($1326, 1085, 629\text{ см}^{-1}$) (рис. 2 и 3, спектр 1). Некоторые полосы поглощения являются структурно чувствительными, например, по полосам поглощения ПВХ с частотами 850 и 918 см^{-1} можно судить о соотношении изо- и синдиотактических последовательностей в макромолекулах ПВХ [9, 10]. Полоса 1141 см^{-1} в ИК-спектрах ПВХ чувствительна к кристалличности [10, 11].

Установлена количественная зависимость между кристалличностью ПВХ ($\alpha, \%$), измеренной ме-

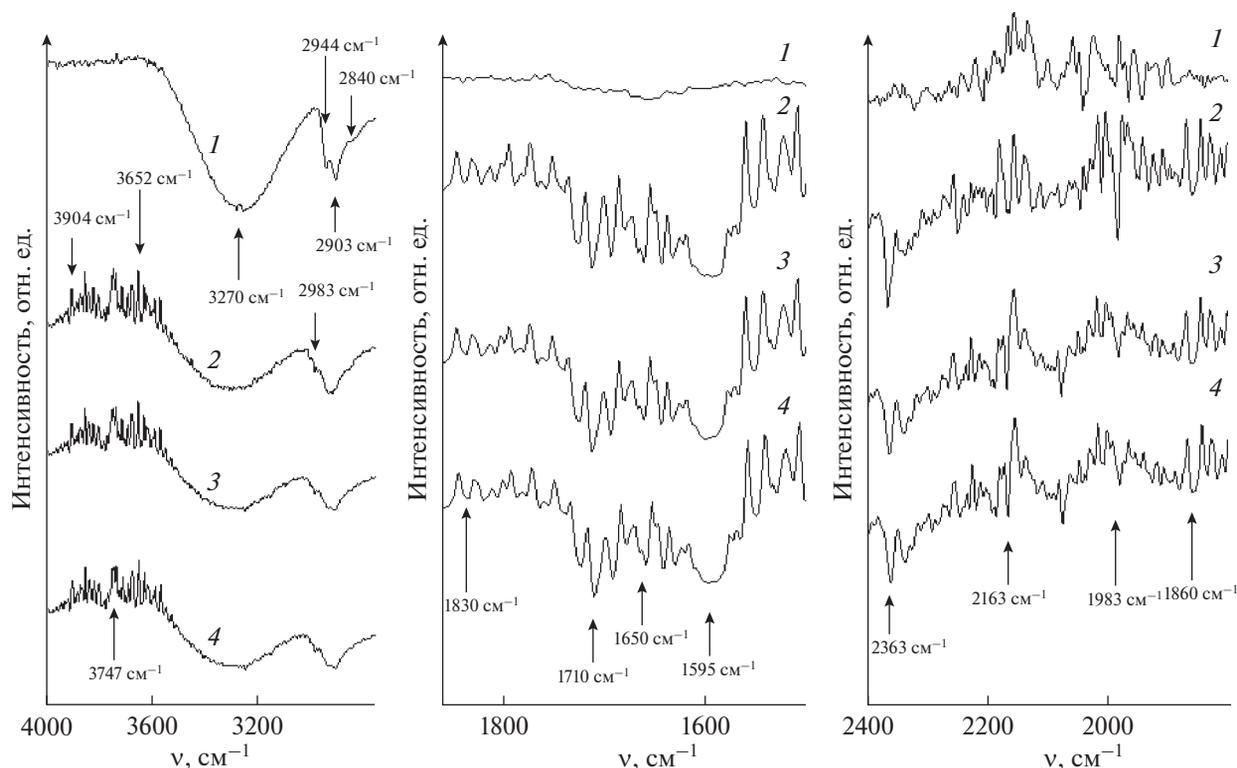


Рис. 2. Расширенные ИК спектры в области 4000–1500 см^{-1} PVA до (1) и после γ -облучения (2, 3, 4) ПВХ с дозой (кГр): 100 (2), 2300 (3), 3500 (4).

тодом рентгеновской дифракции, и интенсивностью кристаллической полосы при 1144 см^{-1} (I_{1144}), нормализованной по интенсивности полосы при 1094 см^{-1} (I_{1094}) [19]

$$\alpha(\%) = -13.1 + 89.5(I_{1141}/I_{1085}). \quad (1)$$

Кристалличность использованного ПВХ, рассчитанная с использованием соотношения (1), составляет $\alpha = 66\%$, поскольку $I_{1141}/I_{1085} = 0.89$.

Предварительное γ -облучение приводит к существенным изменениям в ИК спектре ПВХ (рис. 1, спектры 2, 3, 4). В результате γ -облучения в ИК спектре полимера происходят изменения интенсивности (3270, 2944, 2903, 1237, 1141, 1085, 834, 478 см^{-1}) и положения отдельных полос, наблюдается появление новых (3002, 2983, 2363, 2163, 1983, 1860, 1830, 1710, 1659, 1595, 1025, 975 см^{-1}), исчезновение ряда полос, имеющиеся в полимере до радиолитиза (1326, 918 см^{-1}) (табл. 1). Характерной особенностью ИК спектра γ -облученного ПВХ является возникновение полос различной интенсивностью в области 2400–1400 см^{-1} (рис. 2, спектры 3, 4), соответствующих полосам поглощения тройных, кумулированных и сопряженных двойных связей.

Анализ ИК спектров ПВХ, облученных различной дозой (рис. 1), показывают, что количество полос, регистрируемых в спектре облученно-

го дозой 100 кГр полимера (спектр 2) практически не изменяется при увеличении дозы γ -облучения до 2300 кГр (спектр 3). Следует отметить, что первоначальный белый цвет полимера в ходе радиолитиза ПВХ постепенно меняется сначала на желтый, а затем на коричневый и черный с повышением дозы облучения в результате накопления в структуре полимера различных хромофорных групп ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$) (табл. 1), а также из-за имеющейся в структуре полимера ауксохромной группы OH , вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Изменения цвета ПВХ с белого до черного с повышением дозы γ -облучения полимера, безусловно, указывает на радиационную карбонизацию полимерной цепи.

Полученные данные показывают, что в процессе радиолитиза ПВХ существенные изменения в его ИК спектр вносят радиационно-химические процессы, приводящие к образованию не насыщенных связей.

Радиолитиз ПВХ, как и его нагрев [20], может приводить к дегидратации макромолекулы полимера путем отщепления гидроксильных групп. В результате в ИК спектре радиолитизованного ПВХ наблюдается снижение интенсивности полос в районе волновых чисел 3620–3000 и 3000–2800 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей

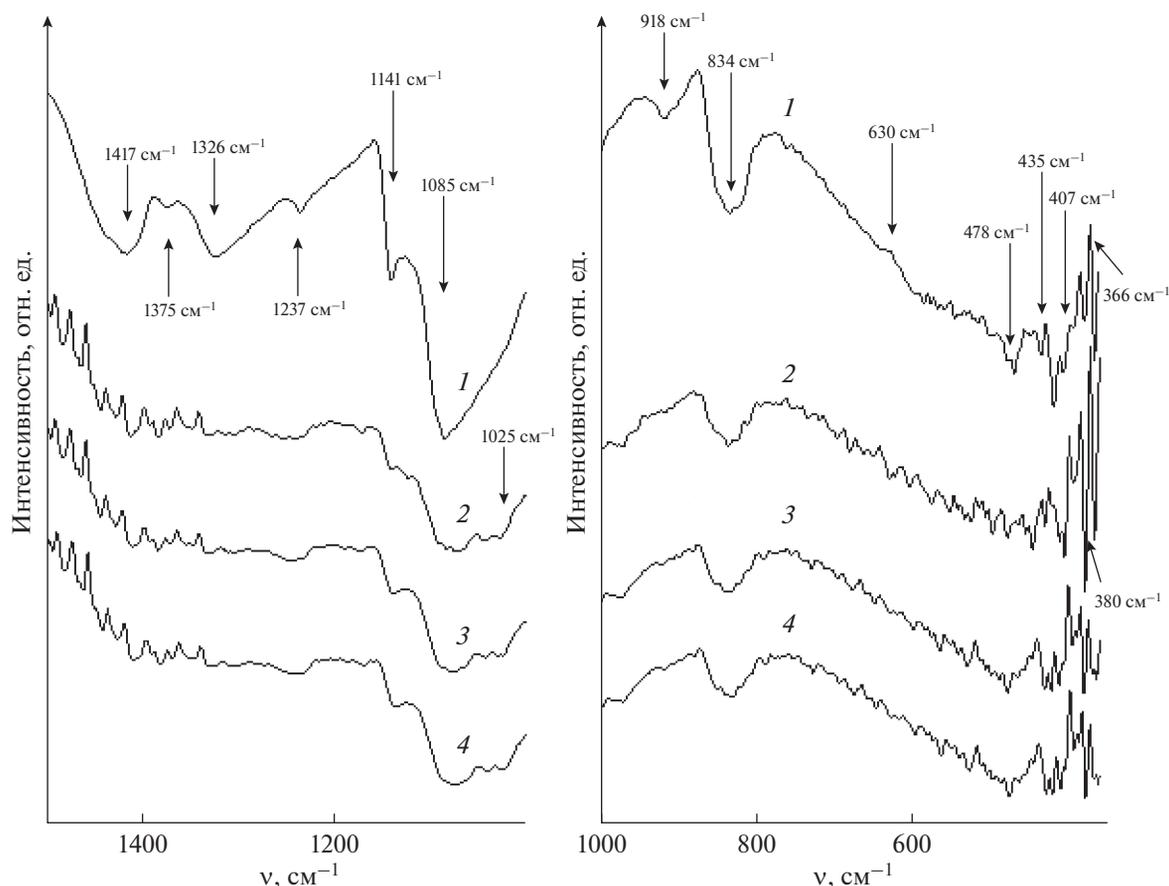


Рис. 3. Расширенные ИК спектры в области 1350–360 см⁻¹ PVA до (1) и после γ-облучения (2, 3, 4) PVC с дозой (кГр): 100 (2), 2300 (3), 3500 (4).

ПВС соответственно. Образующейся при дегидратации двойная связь (I) мигрируя (II) образует енольную форму (III), которая в результате кето-енольной таутомерии образуют кетонную форму (IV) с образованием карбонильного фрагмента мак-

ромолекулы PVC, что находит подтверждение в появлении интенсивных полос в районе 1710 см⁻¹, отвечающих валентному колебанию C=O связи в карбонильных соединениях (рис. 2)

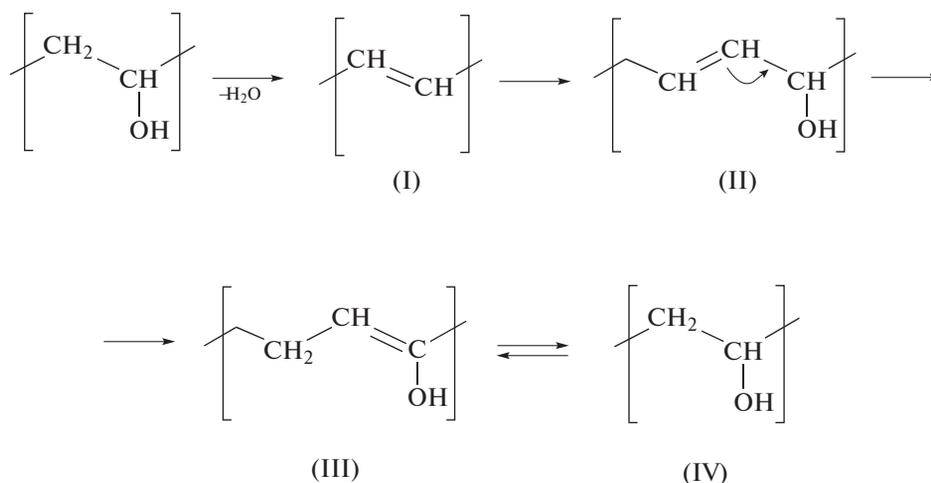


Таблица 1. Соотнесение полос ИК спектра ПВС до и после радиолитиза γ -лучами ^{60}Co

Экспериментальные данные				Литературные данные [7–14]	
доза γ -облучения, кГр				волновые числа, см $^{-1}$	отнесение ^б
0	10	230	350		
	Волновые числа ^а , см $^{-1}$				
3270 о.с.	3266 с.	3246 с.	3322	3278	$\nu(\text{O-H})$
	3002 о.сл.	3002 о.сл.	3002 о.сл.	3016	$\nu_s(\text{CH=C})$
	2983 о.сл.	2983 о.сл.	2983 о.сл.	2975	$\nu_s(\text{C=CH}_2)$
2944 ср.	2936 ср.	2944 ср.	2922 ср.	2943	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2903 ср.	2904 ср.	2903 ср.	2853 ср.	2906	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2840 сл.	2840 о.сл.			2820	C-H
	2363 сл.	2359 сл.	2363 сл.	2260–2190	R-C \equiv C-R'
	2163 сл.	2163 сл.	2163 сл.	2140–2100	R-C \equiv C-H для $\delta(\text{C-H})$,
	1983 о.сл.	1983 о.сл.	1983 о.сл.	1970–1950	C=C=C
	1860 о.сл.	1860 о.сл.	1860 о.сл.	1850–1800	-HC=CH $_2$, обертон
	1830	1830	1830	1850–1800	-HC=CH $_2$, обертон
	1710 ср.	1710 ср.	1710	1711	$\nu(\text{C=O})$
	1659	1659	1659	1657	C=C
	1595 ср.	1601 ср.	1595	1650–1589.	Полиены, C=C сопряженная с C=O
1417 с.	1411 с.	1409 с.	1412	1416	$\delta(\text{CH}_2)$
1375 сл.	1380 о.сл.	1382 о.сл.	1375 о.сл.	1371	$\delta(\text{C-O-H})$
1326 ср.			1331 сл.	1325	$\gamma_r(\text{O-H}) + \gamma_w(\text{C-H})$
1237 сл.	1239 о.сл.	1247 о.сл.	1237 о.сл.	1241	C-O-C
1141 с.	1141 ср.	1141 ср.	1129 ср.	1143	$\nu(\text{C-O})$
1085 с.	1084 ср.	1077 ср.	1079 ср.	1085	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-H})$
	1025 о.сл.	1025 о.сл.	1046 о.сл.	1060	C=C=C
	975 о.сл.	975 о.сл.	975 о.сл.	970	-CH=CH- транс, $\delta(\text{C-H})$
918 сл.				916	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
834 с.	829 ср.	829 ср.	848 ср.	831	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
629 о.сл.	629 о.сл.	629 о.сл.	629 о.сл.	610	$\gamma_w(\text{O-H})$
480 о.сл.	476 о.сл.	477 о.сл.	480 о.сл.	480	$\delta(\text{C-O})$
435 о.сл.	431 о.сл.	429 о.сл.	428 о.сл.		
407 о.сл.	407 о.сл.	411 о.сл.	407 о.сл.	410	$\delta_w(\text{C-O})$
380 сл.	380 с.	380 ср.	380 ср.		
366 с.	366 с.	366 о.сл.	366 сл.		

^а Интенсивность полосы: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая; ^б ν – валентное колебание (ν_s – симметричное, ν_{as} – антисимметричное), δ – деформационное колебание, γ_w – внеплоскостное (верное) деформационное колебание, γ_r – плоскостное (маятниковое) деформационное колебание.

Как показали наши предварительные эксперименты, при лазерной абляции ПВС в вакууме наблюдается преимущественное уменьшение гидроксильных групп. Однако, в отличие от лазерной абляции ПВС, γ -облучение практически с одина-

ковой вероятностью разрушает как O-H-, так и C-H-связи макромолекулы ПВС. В результате при дозах облучения до 2300 кГр значение соотношения интенсивностей полос I_{3270}/I_{2903} , отражающих соотношение гидроксильных и CH

Таблица 2. Определение острой токсичности γ -облученного ПВС при внутрижелудочном введении

Доза облучения, кГр	МПД ^а , мг/кг
0	Не токсичен в дозе ≤ 5000 мг/кг
1000	Не токсичен в дозе ≤ 5000 мг/кг
2000	Не токсичен в дозе ≤ 5000 мг/кг

^а МПД – максимально переносимая доза.

фрагментов ПВС на рис. 2, показал, что оно остается постоянным в пределах 2.3 ± 0.1 и близким к значению в структуре исходного полимера.

Таким образом, γ -облучение ПВС приводит, с одной стороны, к уменьшению ОН-групп в структуре макромолекулы, с другой – к образованию продуктов, содержащих ненасыщенные связи из-за радиационного превращения С–Н-связей.

Соотношение интенсивности полос 834 и 918 см^{-1} в ИК спектре исходного полимера $I_{834}/I_{918} = 8.4$. Таким образом, в макромолекуле ПВС изотактических фрагментов более чем в 8 раз больше, чем синдиотактических. Гамма-облучение еще больше увеличивает содержания изотактических структур последовательностей макромолекулы, и после облучения дозой 2300 кГр в структуре полимера их становится в 20 раз больше, чем синдиотактических фрагментов.

Гамма-облучение снижает кристалличность ПВС. Содержание кристаллических структур макромолекул, рассчитанное с использованием выражения (1) составляет 66, 40, 45 и 39%, соответственно, для исходного ПВС и полимера, облученного дозой 100, 200 и 2300 кГр.

Определение острой токсичности ПВС до и после γ -облучения

Известно [2], что ПВС является малотоксичным полимером, широко используемым в медицинских и фармацевтических целях [3–5, 21–25]. Возможное изменение токсичности γ -облученного материала может быть обусловлено взаимодействием организма, токсических веществ, возникающих в результате радиационно-химических превращений. Естественно, состав облученного объекта должен зависеть от дозы облучения, что может отразиться на его токсичности. В настоящей работе исследование токсичности γ -облученного дозой 1000 и 2000 кГр ПВС проводили при его однократном внутрижелудочном введении самцам мышей гибридов первого поколения BDF1. Результаты представлены в табл. 2.

При изучении острой токсичности при внутрижелудочном применении гамма-облученного ПВС, введенного в дозах от 1000 до 5000 мг/кг, гибели животных не наблюдается. У животных клинических

проявлений токсичности и изменений в поведенческих реакциях не наблюдалось до конца исследования. Видимо, продукты радиолиза ПВС, как и сам полимер, обладает малой токсичностью. Таким образом, установлено, что соединение радиолизованного ПВС является не токсичным в дозах ≤ 5000 мг/кг. Результаты исследования острой токсичности и класса острой токсичности позволяют отнести ПВС и его γ -облученных дозой до 2000 кГр аналогов к 4 классу малотоксичных химических веществ (ГОСТ 12.1.007–76).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- при облучении ПВС γ -лучами в ИК спектре наблюдается снижение интенсивности полос поглощения ОН- и СН-групп, а также появляются новые полосы, обусловленные колебаниями ненасыщенных связей;

- увеличение после γ -облучения ПВС интенсивности существующих полос в диапазоне частот $2400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний групп ненасыщенных связей, находит отражение в проявлении указанных тенденций изменения цвета после γ -облучения, а также указывает на радиационную карбонизацию полимерной цепи;

- увеличение дозы облучения от 100 до 3500 кГр, практически не приводит к появлению новых полос поглощения, при этом наблюдается повышение интенсивности полос возникающих от колебаний ненасыщенных связей;

- соединение ПВС является не токсичным в дозах ≤ 5000 мг/кг;

- результаты исследования острой токсичности позволяют отнести ПВС и его γ -облученных дозой до 2000 кГр аналогов к 4 классу малотоксичных химических веществ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН и УНУ “Питомник и виварий ИПХФ РАН”, а также в рамках госзадания № АААА-А19-119071890015-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finch C.A. // Polyvinyl alcohol properties and applications. N.Y.: Wiley, 1973. P. 622.
2. Demerlis C.C., Schoneker D.R. // Food Chem. Toxicol. 2003. V. 41. P. 319.
3. Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y., Kita M., Ogura Y., Honda Y. // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1994. V. 5. P. 397.
4. Kenawy E.R., Kamoun E.A., Eldin M.S., El-Meligya M.A. // Arab. J. Chem. 2014. V. 7. P. 372.
5. Alenina K.A., Aleskerova L.E., Kascheyeva P.B., Ismailov A.D. // Engineering. 2012. V. 5. P. 118.
6. Иванов В.С. // Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.

7. Ilčin M., Holá O., Bakajová B., Kucerik J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V. 283. P. 9.
8. Kalinnikov, A.N., Gribov, L.A. // J Appl Spectrosc. 1984. V. 40. P. 414.
9. Jipa I.M., Stoica A., Stroescu, M., Dobre L.-M., Dobre T., Jinga S., Tardei C. // Chem. Pap. 2012. V. 66. P. 138.
10. Asran A.S., Henning S., Michler G.H. // Polymer. 2010. V. 51. P. 868.
11. Hossain U.H., Seidl T., Ensinger W. // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 1001.
12. Prosanov I.Y., Matvienko A.A. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 2203.
13. Holland B.J., Hay J.N. // Polymer. 2001. V. 42. P. 6775.
14. Socrates G. // Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley: 3rd edition, 2001. 362 p.
15. Laot C. M., Marand E., Oyama T. // J. Polym. 1999. V. 40. P. 1095.
16. Abdelrazek E.M., Elashmawi I.S., Ragab H.M. // Physica. B. 2008. V. 403. P. 3097.
17. Wu K.H., Wang Y.R., Hwu W.H. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. P. 195.
18. Hesse M., Meier H., Zeeh B. // Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Zurich: Thieme 2 edition, 2007. 468 p.
19. Tretinnikov O.N., Zagorskaya S.A. // J. Applied Spectroscopy. 2012. V. 78. P. 904.
20. Tsuchiya Y., Sumi K. // J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem. 1969. V. 7. P. 3151.
21. Zhao L., Mitomo H., Zhai M., Yoshii F., Nagasawa N., Kume T. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 53. P. 439.
22. Cheaburu Yilmaz C.N., Pamfil D., Vasile C., Bibire N., Lupuşoru R.-V., Zamfir C.-L., Lupuşoru C.E. // Polymers. 2017. V. 9. № 4. P. 123.
23. Hoffmann J., Reznickova I., Kozakova J., Ruzicka J., Alexy P., Bakos D., Precnerova L. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. P. 511.
24. Ghebaour A., Garea S.A., Iovu H. // Int. J. Pharm. 2012. V. 436. P. 568.
25. Mutsuo S., Yamamoto K., Furuzono T., Kimura T., Ono T., Kishida A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 2725.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2021 г. С. Р. Аллаяров^а, *, А. В. Акимов^а, Д. А. Диксон^б, **, У. Ю. Аллаярова^а, Д. В. Мищенко^а, И. А. Фролов^а

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

^бАлабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США

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

**E-mail: dadixon@ua.edu

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 26.09.2020 г.

В ходе γ -облучения при 77 К в поливиниловом спирте накапливаются алкильные радикалы, образующиеся при отрыве атома водорода и анион радикалы, возникающие в результате присоединения электронов к ацетатной группе, остающейся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе поливинилового спирта. При радиолизе поливинилового спирта при 300–341 К в спектре ЭПР кроме триплета алкильных радикалов регистрируются полиенильные радикалы с синглетным спектром.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гамма-облучение, парамагнитные центры, ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119321010034

Поливиниловый спирт (ПВС) представляет собой водорастворимый полимер с превосходной биосовместимостью, устойчивостью к органическим растворителям, термостабильностью и хорошими адгезионными свойствами. Эти свойства делают ПВС и композиты на его основе ПВС, полезными для целого ряда технологий [1–3], включая оптические и биомедицинские материалы, сорбенты, ионообменные, газоразделительные мембраны, а также защитные и связующие покрытия [4]. Воздействие на полимеры высокоэнергетических пучков все более широко используется для снижения бактериального загрязнения фармацевтических продуктов или пищевых продуктов [5]. Использование ионизирующего излучения для улучшения свойств ПВС представляет интерес, поскольку ПВС и его композиты используются в упаковочной промышленности. Следует отметить, что гидрогели на основе ПВС в силу ряда уникальных свойств используются в различных областях медицины и биотехнологии [6]. Их обычно получают посредством радикальной полимеризации низкомолекулярных мономеров в присутствии бифункционального сшивающего агента, либо шивкой высокомолекулярных полимеров низкомолекулярными многофункциональными сшивающими агентами. В обоих случаях существенной проблемой является очистка

готовых гидрогелей от токсичных низкомолекулярных веществ (мономеров и/или сшивающих агентов). Данный факт значительно увеличивает риск возможных осложнений при использовании готовых гидрогелей с живыми объектами, а также снижает спектр возможных применений этих полимерных систем, например, исключает возможность формирования гидрогеля *in vivo*. Одним из возможных способов устранения этого недостатка в гидрогелях или ряда других недостатков, имеющих в композитах с использованием ПВС, является использование радиационного облучения как для формирования сетчатой структуры ПВС, так и усиление взаимосвязи между компонентами композита и макромолекул ПВС путем создания химических связей в ходе радиационно-химических процессов. Преимуществом такого подхода является отсутствие в реакционной системе токсичных низкомолекулярных веществ (мономеров или сшивающих агентов) а также отсутствие необходимости применения нагрева или других воздействий для изготовления конечного продукта.

Известно [7], что в ходе облучения высокомолекулярных соединений одновременно может протекать деструкция, сшивание и разветвление макромолекул. На радиолиз ПВС существенно влияет условие облучения, определяющее вероятность преимущественного протекания дегидрата-

ции, шивки, деструкции или разветвления макромолекулы [8–10], в результате чего может получиться радиационно-модифицированный полимер с различными физико-химическими свойствами.

Целью настоящего сообщения является ЭПР исследование механизма образования парамагнитных центров в ходе γ -облучения ПВС.

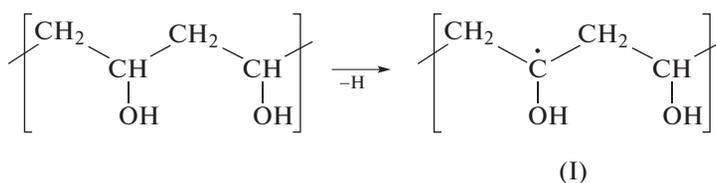
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошок промышленного ПВС без дополнительной очистки. Радиолиз ПВС γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при мощности дозы γ -облучения 3 Гр/с. Данные ЭПР спектроскопии были получены на спектрометре Bruker Elexys II E500, работающим в X диапазоне 9.386811 ГГц, CW-непрерывного излучения. Азотный проточ-

ный криостат производства Bruker использовался для охлаждения образцов до температуры 94 К. Частота модуляции была 100 кГц, амплитуда модуляции 0.5 Гс и микроволновая мощность 0.625 мВт были достаточно низкими для того, чтобы избежать уширения линий и эффекта насыщения.

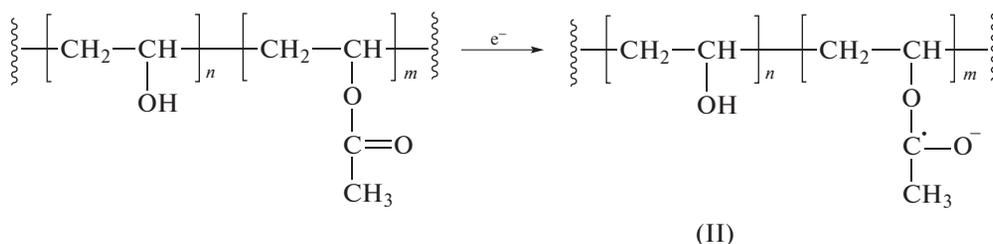
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ спектров ЭПР γ -облученного при 77 К ПВС осложнен из-за наложения спектров нескольких парамагнитных центров различной формы и ширины линий СТС (рис. 1а). На нем можно выделить триплетный спектр с расщеплением 3.53 мТ радикалов (I) и дублетный с расщеплением 2.86 мТ анион радикалов (II). Алкильные радикалы (I) образуются при отрыве атома водорода от макромолекулы ПВС [9, 11, 12]:



С увеличением дозы облучения при 77 К спектр ЭПР γ -облученного ПВС изменяется, повышается доля радикалов (I) и сужается центральная компонента их триплетного спектра (рис. 1а–1в). Последнее связано с уменьшением с дозой облучения доли анион радикалов (II), дублетный спектр которых налагаются в центральную компоненту триплета радикалов (I). Приведенный на рис. 1 дублетный спектр с расщеплением 2.86 мТ (спектр (г)), приписываемый к анион-радикалу

(II), получен при вычитании спектра образца полимера, облученного дозой 1200 кГр (спектр (в)), из спектра образца, облученного дозой 100 кГр (спектр (а)). Этот спектр обусловлен анион-радикалами, образующимися в результате присоединения радиолитических электронов к ацетатным группам, оставшимся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе ПВС:



Аналогичный спектр ЭПР анион-радикалов в ПВС описан также в работах [11, 13]. Кроме дублетного и триплетного сигнала в спектре облученного при 77 К полимера регистрируется дублет с расщеплением 50.5 мТ (спектр (а), рис. 1), приписываемый к стабилизированным радиолитическим атомам водорода. В результате наложения дублетного спектра радикалов (II) на триплетный спектр радикалов I происходит заметное усиление интенсивности центральной компоненты трипле-

та, и при дозе облучения 100 кГр соотношение интенсивностей компонент триплета составляет 1 : 4.4 : 1. Причем такое наложение спектров практически не влияет на эффективную ширину центральной компоненты триплета, она остается постоянной в пределах 1.66 ± 0.06 мТ при дозах облучения 100–1200 кГр. Однако с повышением дозы облучения при 77 К снижается интенсивность центральной компоненты, и при дозе облучения 1200 кГр распределение интенсивностей

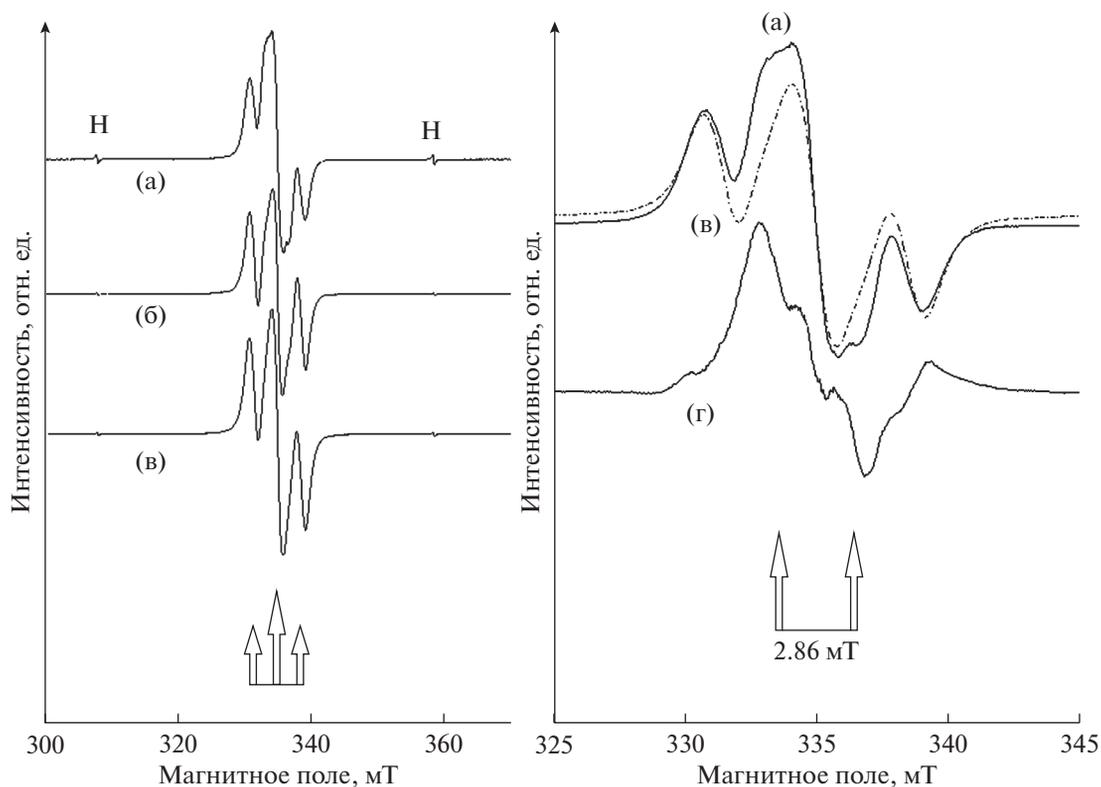


Рис. 1. Спектр ЭПР при 94 К образца ПВС, γ -облученного при температуре 77 К дозой 100 (а), 250 (б), 1200 кГр (в). Спектр (г) является разностью спектров, полученной вычитанием из спектра (а) спектра (в).

компонент триплета 1 : 2.3 : 1 практически совпадает с законом биномиального распределения интенсивностей в триплете 1 : 2 : 1. Следовательно, с увеличением дозы облучения при 77 К снижается доля анион-радикалов (II) в общем спектре ЭПР облученного ПВС.

Спектры ЭПР образцов ПВС, облученных при 300 и 341 К представлены на рис. 2. В них не регистрируется спектр анион-радикалов (II) и спектр, в основном, состоит из триплетного спектра радикалов (I) с расщеплением 3.53 мТ, как и спектр ПВС, облученного при 77 К. При повышении дозы облучения при 300 К от 250 до 1200 кГр соотношение интенсивности компонент триплета изменяется от 1 : 2.5 : 1 до 1 : 3.1 : 1 и уширяется эффективная ширина центральной компоненты триплета от 1.39 до 1.57 мТ. Еще больше усиление центральной компоненты триплета и дальнейшее уширение его центральной компоненты наблюдается в ходе облучения ПВС при 341 К. После облучения ПВС при 341 К дозой 1200 кГр соотношение интенсивностей триплета доходит до 1 : 4 : 1, а эффективная ширина центральной компоненты триплета уширяется до 1.75 мТ.

Как видно, в спектре образца ПВС, облученном дозой 1000 кГр при 341 К, интенсивность центральной компоненты триплета (1 : 4 : 1) более

чем в полтора раза выше, чем в образце, облученном той же дозой при 77 К (1 : 2.3 : 1). Это связано с наложением на центральную компоненту триплета от радикалов (I) синглетной линии спектра ЭПР полиенильных радикалов (III). В результате, с одной стороны, усиливается центральная компонента триплета, с другой стороны, расширяется ее эффективная ширина. Для нахождения спектра ЭПР радикалов (III) было проведено вычитание из спектра образца ПВС, облученного дозой 1200 кГр при 341 К (рис. 2в), спектра полимера, облученного той же дозой при 77 К (рис. 2а). В полученной разнице спектров удается выделить синглет шириной 1.9 мТ (рис. 2г), который, видимо, является спектром ЭПР полиенильных радикалов (III), образующихся в ходе радиолитического разложения ПВС при 300–341 К.

Вероятность образования полиенильных радикалов (III), как и следовало ожидать, возрастает с ростом температуры радиолитического разложения до 300–341 К, приводящим к повышению вероятности образования сопряженных или одинарных двойных связей. До или после образования, а также одновременно с возникновением ненасыщенных связей в макромолекуле ПВС происходит отрыв атома водорода от молекулы полимера, что в комплексе приводит к возникновению полиенильных (III) или аллильных (IV) радикалов:

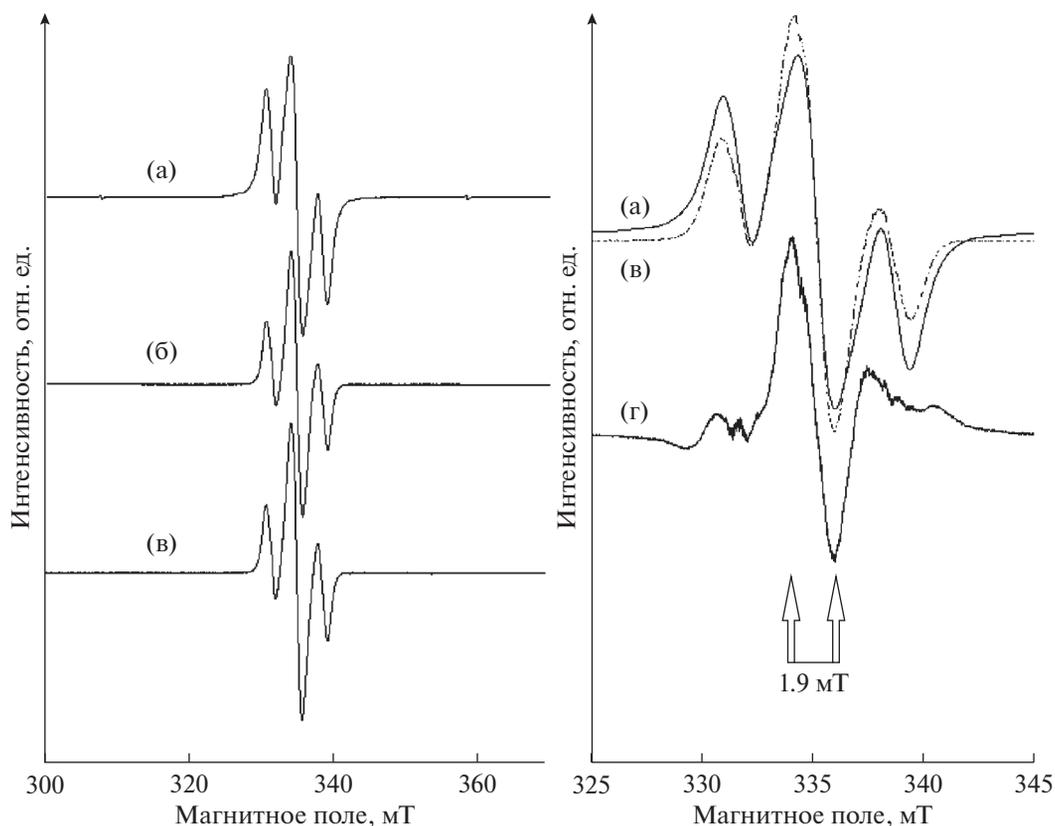
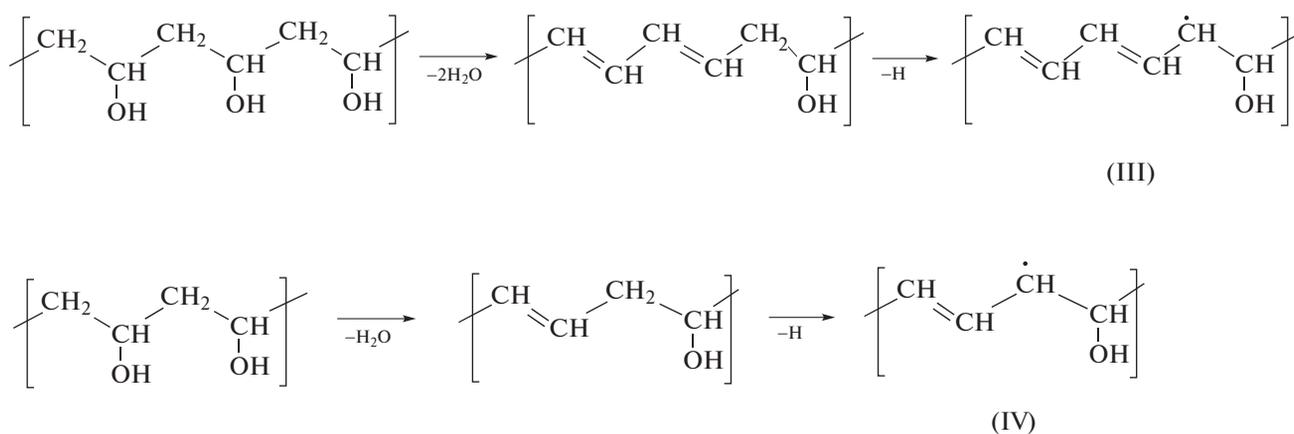


Рис. 2. Спектр ЭПР при 94К образца ПВС, γ -облученного дозой 1200 кГр при температуре 77 (а), 300 (б) и 341К (в). Спектр (г) является разностью спектров, полученной вычитанием из спектра (в) спектра (а).



Таким образом, анализ спектров ЭПР свидетельствует о возможности протекания в ходе радиолитического разложения ПВС радиационно-химических процессов с образованием алкильных радикалов (I), анион-радикалов (II), полиенильных радикалов (III) и атомов водорода. Необходимо отметить отсутствие в спектрах радиолитического разложения как при 77 К, так и при 300–341 К полимера сигнала от “концевых” алкильных радикалов $-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$, которые должны образовываться при деструктивном раз-

рыве С–С основной цепи ПВС. Кроме того, в спектре ЭПР облученного ПВС отсутствует “серединые” алкильные радикалы $-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, возникающие при отрыве от макромолекулы полимера ОН-группы. Для серединных радикалов при регистрации спектров ЭПР как при 77 К, так и при 300 К, обычно характерны шестилинейные спектры с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой [14]. Отсутствие спектра концевых радикалов $-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ обычно характерно для радиолитического раз-

боцепных полимеров, и, видимо, связано с эффектом клетки, в которой образующиеся в твердофазной матрице полимера радикальная пара концевых радикалов обратно рекомбинируется [15].

Проведенное исследование позволило нам сделать следующие выводы:

- в ходе радиолитического распада ПВС при 77 К накапливаются радикалы (I), образующиеся при отрыве атома водорода и анион-радикалы (II), возникающие в результате присоединения электронов к ацетатной группе, остающейся после омыления поливинилацетата в процессе получения на его основе ПВС;

- радикалы (II) стабилизируются только в ходе низкотемпературного радиолитического распада при 77 К, и накапливаются при относительно низких дозах до 250 кГр. Кроме радикалов (I) и (II) образуются и стабилизируются радиолитические атомы водорода с дублетным спектром ЭПР с расщеплением 50.5 мТ;

- с увеличением дозы облучения при 77 К повышается доля радикалов (I) и сужается центральная компонента их триплетного спектра в связи с уменьшением доли дублетного спектра радикалов (II);

- в ходе радиолитического распада при 300–341 К возрастает вероятность образования сопряженных двойных связей, и в спектре ЭПР регистрируются синглетные спектры полиенильных радикалов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке госзадания АААА-А19-119041090087-4 с использованием УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheaburu-Yilmaz C. N., Pamfil D., Vasile C., Bibire N., Lupușoru R.-V., Zamfir C.-L., Lupușoru C. E.* // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 123.
2. *Plčín M., Holá O., Bakajová B., Kucerik J.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2010. V. 283. P. 9.
3. *Milosavljevic B.H., Thomas J.K.* // *Radiat. Phys. Chem*. 2001. V. 62. P. 3.
4. *Finch C.A.* // *Polyvinyl alcohol: properties and applications*. London: Wiley, 1973.
5. *Polovka M., Brezová V., Šimko P.* // *J. Food Nutr. Res*. 2007. V. 46. P. 75.
6. *Артюхов А.А., Голунова А.С., Пашкова Л.И., Кусков А.Н., Лесовой Д.Е., Фомина А.П., Штильман М.И.* // *Пластические массы*. 2010. № 4. С. 15.
7. *Иванов В.С.* // *Радиационная химия полимеров*. Л.: Химия, 1988. 320 с.
8. *Wang B.L., Mukataka S., Kokufuta E., Kodama M.* // *Radiat. Phys. Chem*. 2000. V. 59. № 1. P. 91.
9. *Sanjeeva Rao B., Venkateswar Rao E., Rana Rao V.V., Somi Reddy K., Rajendra Prasad K., Srinivas Ch.* // *Int. J. Chem. Sci*. 2011. V. 9. № 1. P. 171.
10. *Zhang Sh., Yu H.-Q.* // *J. Water Res*. 2004. V. 38. P. 309.
11. *Zainuddin, Hill D.J.T., Le T.T.* // *Radiat. Phys. Chem*. 2001. V. 62. P. 283.
12. *Zakurdaeva O.A., Nesterov. S.V., Feldman V.I.* // *Radiat. Phys. Chem*. 2010. V. 79. № 8. P. 876.
13. *Hase H., Jamaoka H.* // *Rad. Effects*. 1973. V. 19. № 2. P. 195.
14. *Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* // *Макрорадикалы*. М.: Химия. 1980. С. 36.
15. *Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V. E., Kispert L. D., Dixon D. A., Ila D., Lappan U.* // *J. Fluor. Chem*. 2007. V. 128. P. 575.

УДК 537.311:541.64

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА ИОНОСФЕРЫ ЗЕМЛИ НА ПОЛИМЕРЫ

© 2021 г. В. А. Шувалов^а, *, Н. И. Письменный^а, Н. П. Резниченко^а, Г. С. Кочубей^а^аИнститут технической механики Национальной академии наук Украины,
ул. Лешко-Попеля, 15, Днепрпетровск, 49005 Украина

*E-mail: vashuvalov@ukr.net

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Разработана процедура моделирования длительного воздействия атомарного кислорода (АК) ионосферы Земли на полимеры космических аппаратов в потоке разреженной плазмы с использованием полиимида kapton-H как эталонного материала. Условие эквивалентности воздействия АК на полимеры в ионосфере и на стенде – равенство потери массы. При облучении полиимида kapton-H ионами АК с энергиями 30–80 эВ потери массы, обусловленные химическим травлением, на два порядка выше, чем при кинетическом распылении, а флюенс АК и коэффициент ускорения испытаний на стенде на два порядка выше, чем в потоке АК с энергией 5 эВ.

Ключевые слова: полимеры, атомарный кислород, флюенс, ион, разреженная плазма

DOI: 10.31857/S0023119321010125

Полимерные материалы широко используются как конструкционные материалы космических аппаратов (КА). Околоспутниковая среда на высотах 200–700 км агрессивна по отношению к полимерам КА. Экспозиция полимеров на орбитальных станциях МКС, “Мир”, на КА “Space Shuttle” и др. [1–3], показала, что унос массы, уменьшение толщины пленок пропорциональны флюенсу АК. Появился термин “полиимидный эквивалентный флюенс АК”. В качестве эталона принят полиимид kapton-H.

На высотах 200–700 км АК ионизован [4]. Физико-химическое воздействие АК на полимеры в атмосфере Земли характеризуют взаимосвязанные процессы обмена энергией, массой и зарядом между частицами окружающей среды с поверхностью, включая химические реакции в адсорбированном и поверхностном слоях. Положительные ионы АК с энергией от 5 до 10 эВ выполняют роль радиационного-химического активатора поверхности [5–7]. Исследования кинетики процесса взаимодействия плазмы атомарно-молекулярного кислорода с полиамидом kapton-H [5, 8] свидетельствует о том, что молекулярный кислород инертен и участия в химических реакциях не принимает. Определяющим является процесс окислительной деградации полимеров с участием АК [6]. Механизм разрушения полимеров связан, как минимум, с двумя видами воздействия: кинетическим распылением и химическим травлением. Следствием

воздействия АК на полимеры являются: унос массы, изменение термо-оптических и физико-механических свойств.

Информация об изменениях свойств полимеров КА при длительной эксплуатации в ионосфере Земли может быть получена только экспериментально – по результатам летных или стендовых испытаний. Одним из путей решения задачи является физическое моделирование или имитация воздействия АК на материалы на специализированных стендах. Условия экспозиции полимеров на высотах 700–200 км при среднем уровне солнечной активности и скорости КА $U_{КА} \approx 7.5–7.8$ км/с характеризуют значения параметров АК [4, 9, 10]:

энергия частиц $E_{АК} \approx 4.7–5.0$ эВ;

концентрация атомов $N_{АК} \approx 1 \times 10^6–4 \times 10^9$ см⁻³;

поток частиц $\Phi_{АК} = N_{АК}U_{КА} \approx 8 \times 10^{11}–3 \times 10^{15}$ атомО/см²с;

годовой флюенс $F_{АК} = \Phi_{АК}t \approx 2.5 \times 10^{19}–9 \times 10^{22}$ атомО/см², t – время экспозиции.

На стендах генераторы АК синтезируют, как правило, импульсные и стационарные потоки с энергией частиц 5–10 эВ и $\Phi_{АК} \approx 10^{15}–10^{16}$ атомО/см² с [7–9]. Исследования на КА показали: деградация полимеров продолжается в течение всего времени эксплуатации [1, 2, 5, 7]. Время экспозиции при стендовых исследованиях воздействия АК долж-

но соответствовать орбитальным флюенсам АК. Реализация таких условий при энергиях частиц $E_{AK} \approx 5$ эВ на стендах затруднительна. Для решения задачи моделирования длительного воздействия АК на полимеры могут быть использованы ионы с концентрацией $N_{iAK} \approx 10^9 - 10^{10}$ см⁻³ и энергией $E_{iAK} \approx 5$ эВ или ионы АК с энергией $E_{iAK} \approx 30 - 80$ эВ и потоки частиц $\Phi_{iAK} \geq 10^{16}$ атомО/см² с.

Цель данной работы – разработка процедуры моделирования длительного (при высоких флюенсах) воздействия АК ионосферы Земли на полимеры в высокоскоростных потоках разреженной плазмы

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ АК НА ПОЛИМЕРЫ КА

При моделировании длительного воздействия АК на полимеры в качестве критерия эквивалентности экспозиции в ионосфере и на стенде принято равенство потери массы ΔM_W (уменьшения толщины δx_W) материала

$$\Delta M_W^{(N)} = \Delta M_W^{(M)} \quad \text{или} \quad \delta x_W^{(N)} = \delta x_W^{(M)}, \quad (1)$$

где индекс N соответствует натурным условиям; M – испытаниям на стенде. Так как $\Delta M_W = \rho_W R_e F_{AK} = \rho_W \delta x_W$, из (1) следует соотношение, связывающее параметры, характеризующие условия эксплуатации материалов в ионосфере, с их значениями на стенде

$$F_{AK}^{(N)}(E_{AK}^{(N)}) = F_{AK}^{(M)}(E_{iAK}^{(M)}) R_e(E_{iAK}^{(M)}) / R_e(E_{AK}^{(N)}), \quad (2)$$

где ρ_W , R_e – плотность, объемный коэффициент потери массы тестируемого материала; $E_{AK}^{(N)} = 5$ эВ, $E_{iAK}^{(M)}$ – энергия ионов АК на стенде. Из (2) следует условие для коэффициента ускорения испытаний на стенде

$$k_y = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = \frac{N_{iAK}^{(M)} \left(\frac{E_{iAK}^{(M)}}{E_{AK}^{(N)}} \right)^{0.5} R_e(E_{iAK}^{(M)})}{N_{AK}^{(N)} \left(\frac{E_{AK}^{(N)}}{E_{AK}^{(N)}} \right) R_e(E_{AK}^{(N)})}. \quad (3)$$

Если $E_{iAK}^{(M)} = E_{AK}^{(N)} = 5$ эВ и $R_e(E_{iAK}^{(M)}) = R_e(E_{AK}^{(N)})$ – режим 1, то

$$k_{1y} = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = \frac{N_{iAK}^{(M)}}{N_{AK}^{(N)}} \gg 1. \quad (4)$$

Когда $E_{iAK}^{(M)} > E_{AK}^{(N)}$ и $R_e(E_{iAK}^{(M)}) > R_e(E_{AK}^{(N)})$ – режим 2, то

$$k_{2y} = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = k_{1y} \xi, \quad (5)$$

где

$$\xi = \left(E_{iAK}^{(M)} / E_{AK}^{(N)} \right) \left(R_e(E_{iAK}^{(M)}) / R_e(E_{AK}^{(N)}) \right) \gg 1.$$

Из (4), (5) следует $k_{2y} \gg k_{1y}$, т.е. процесс испытаний в режиме 1 “ускоряется” пропорционально ξ [10–12]. По результатам стендовых измерений потери массы полимера $\Delta M_W(E_{iAK}^{(M)})$ и (или) уменьшения толщины $\delta x_W(E_{iAK}^{(M)})$ для известных значений параметров $E_{AK}^{(M)}$, $E_{iAK}^{(M)}$, $t^{(M)}$, характеризующих условия тестирования, вычисляется объемный коэффициент потери массы

$$R_{eW}(E_{iAK}^{(M)}) = \frac{\Delta M_W^{(M)}}{\rho_W F_{iAK}^{(M)}} = \frac{\delta x_W^{(M)}}{F_{iAK}^{(M)}}. \quad (6)$$

Для оценки параметров $F_{AK}(E_{AK}^{(N)})$ и $R_e(E_{AK}^{(N)})$ в ионосфере для соотношения (2) в качестве эталонного материала может быть использован полиимид kapton-H. Из отношения $\Delta M_W / \Delta M_k = \rho_W R_{eW} F_W / \rho_k R_{ek} F_k = \rho_W \delta x_W / \rho_k \delta x_k$ для фиксированных значений флюенса АК следует

$$R_{eW}(E_{AK}^{(N)}) = R_{ek}(E_{AK}^{(N)}) \frac{\delta x_W(E_{iAK})}{\delta x_k(E_{iAK})}, \quad (7)$$

где индекс W – тестируемый материал, k – полиимид kapton-H.

Величина флюенса $F_{AK}(E_{AK}^{(N)})$ в ионосфере, соответствующая условиям стендовых испытаний, определится из (2) после подстановки $R_e(E_{iAK})$ и $R_e(E_{AK}^{(N)})$ из (6), (7). Область допустимых нагрузок при стендовых испытаниях определяется условием $\Phi_{AK}^{(N)} \leq \Phi_{AK}^{(M)} \leq \Phi_{AK}^{(\max)}$ [13]. Это соответствует требованию: процессы на поверхности материала, инициированные одним соударением, не должны перекрываться во времени. Должны выполняться условия: полимеры $\Phi_{AK}^{(\max)} \leq 10^{20}$ атомО/см² с; металлы – $\Phi_{AK}^{(\max)} \leq 10^{27}$ атомО/см² с [13].

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводились на стенде Института технической механики НАН Украины. Детали проведения экспериментов приведены в [11]. В качестве испытуемых материалов использовались пленки толщиной $x_W \approx 50.7$ мкм: полиамид kapton-H (объемная плотность $\rho_W \approx 1.42$ г/см³) и тефлон FEP-100A ($\rho_W \approx 2.15$ г/см³). Образцы – диски с диаметром облучаемой поверхности 45 мм – размещены на подложке из сплава АМг-6М толщиной 3×10^{-1} см. Подложка служила термостатом. Измерение и контроль температуры пленки и подложки осуществлялись термопарами диаметром 0.1 мм. При облучении образцов АК температура пленок не превышала ~350 К. Весовые характеристики материалов вне вакуумной камеры за 1 ч до и 1 ч после экспозиции в плазме измерялись на аналитических весах с погрешностью не более 1×10^{-4} г.

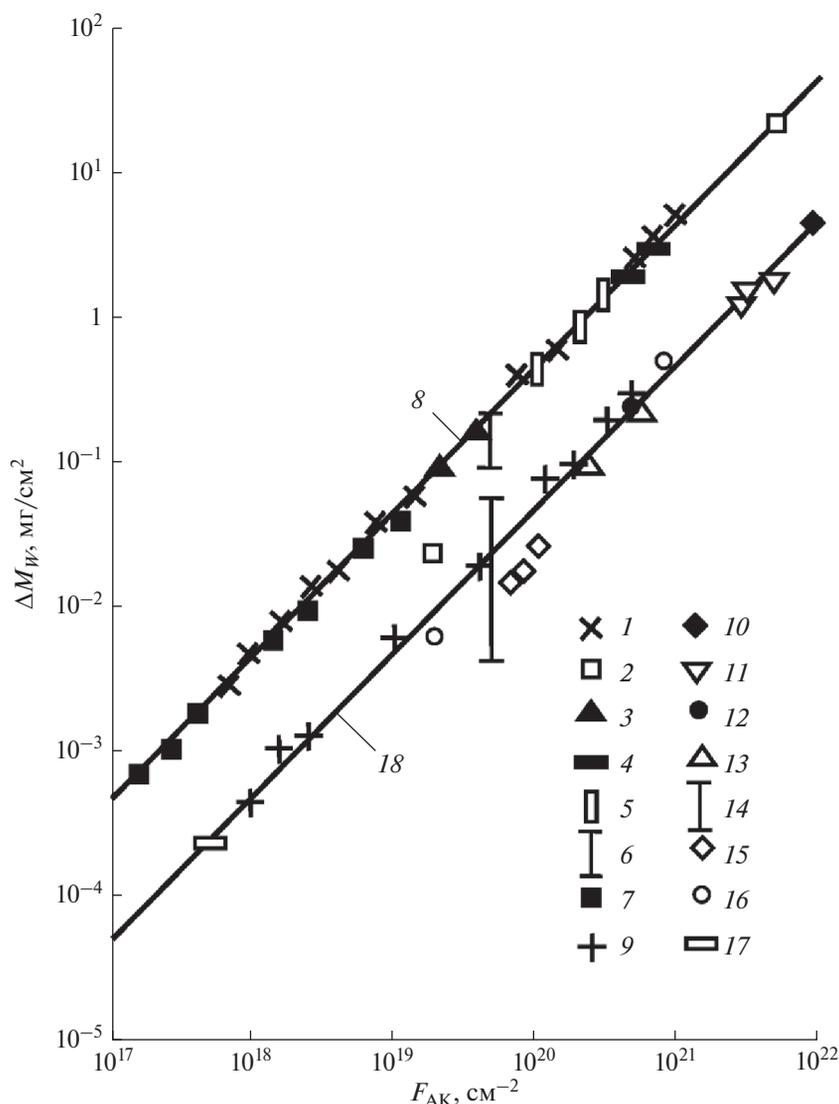


Рис. 1. Потери массы полиимида kapton-N и тефлона FEP-100A. Полиимид kapton-N: 1 – измерения авторов при $E_{iAK} = 5$ эВ; 2 – КА “Space Shuttle” [1]; 3 – [15]; 4 – ОС “Мир” [2, 7]; 5 – [3]; 6 – программа “АТОМОХ” ESA [4]; 7 – [16]; 8 – расчет авторов для $R_{ek} = 3.08 \times 10^{-24}$ см³/атомО. Тефлон FEP-100A: 9 – измерение авторов при $E_{iAK} \approx 5$ эВ; 10 – [17]; 11 – измерения Lockheed FEP [18]; 12 – [19]; 13 – ОС “МИР” [2, 7]; 14 – программа “АТОМОХ” [4]; 15 – [20]; 16 – данные [21]; 17 – стендовые измерения [16]; 18 – расчет авторов для $R_{eFEP} = 0.23 \times 10^{-24}$ см³/атомО.

Взвешивание вне вакуумной камеры с интервалом 1 ч до и после вакуумирования и облучения плазмой обеспечивает идентичные условия определения массы $\delta M_W = M_1 - M_2$, где M_1, M_2 – масса образца до и после экспонирования в плазме и в вакууме. Вклад адсорбированных газов δM_a в воздухе при атмосферном давлении до и после вакуумирования и облучения плазмой определяется по формуле $\delta M_W = (M_1 + \delta M_a) - (M_2 + \delta M_a)$.

В качестве источника высокоскоростных ионов потоков плазмы атомарно-молекулярного кислорода ($O^+ + O_2^+$) использовался газоразряд-

ной ускоритель с “саморазгоном” плазмы [10, 11]. В струе с равномерным распределением параметров получены потоки: $N_{iAK} \approx 10^8 - 10^{10}$ см⁻³ и $E_{iAK} \approx 5 - 100$ эВ. Для диагностики разреженной плазмы служит СВЧ-интерферометр, работающий на частоте 5.45 ГГц, и система электрических зондов. Состав остаточного газа в вакуумной камере стенда контролируется масс-спектрометром MX 7307 [12]. Соответствие зондовых и СВЧ-измерений концентрации ионов N_i и электронов N_e позволяет при условии квазинейтральности $N_e \approx N_i$ оценить наличие отрицательных ионов N_i^- в

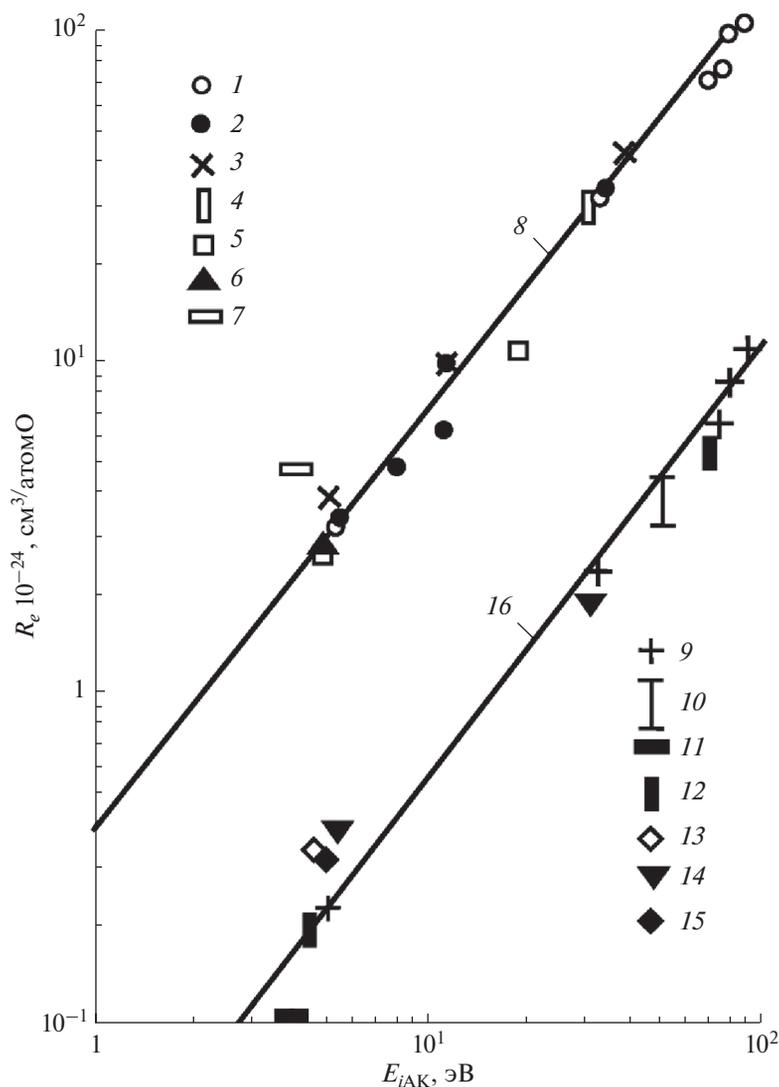


Рис. 2. Объемный коэффициент потери массы kapton-H и FEP-100A. Полиимид kapton-H: 1 – измерения авторов при $E_{iAK} \approx 5; 31.6; 70; 75; 80; 90$ эВ; 2, 3, 5 – [7]; 4 – [22] $E_{iAK} \approx 30$ эВ; 6 – [2, 3]; 7 – [20]; 8 – аппроксимация авторов $R_{e_k} = 0.4(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \times 10^{-24}$ см³/атомО, где $\alpha_i = 1$ эВ⁻¹. Тефлон FEP-100A: 9 – измерения авторов; 10 – [23]; 11 – [20]; 12 – [24]; 13 – [25]; 14 – [2]; 15 – данные [26]; 16 – аппроксимация авторов $R_{e_{FEP}} \approx 0.3(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \times 10^{-25}$ см³/атомО.

плазме $(N_e + N_i^-)_{\text{зонд}} \approx N_{e\text{СВЧ}}$ и суммарную концентрацию $N_e \approx N_{i\Sigma} = N_{ia} + N_{im}$ атомарных N_{ia} и молекулярных N_{im} ионов.

Степень диссоциации ионного компонента потока плазмы кислорода ξ_{d_i} контролируется электрическими зондами [12]

$$\xi_{d_i} \approx 2.5 \left[I_{i\Sigma} / \left(I_{0i} \sqrt{1 + \frac{2e\phi_W}{M_i U_{im}^2}} - 1 \right) \right], \quad (8)$$

где $I_{i\Sigma}$ – ионный ток насыщения; e – заряд электрона; U_{im} и M_i – скорость и масса молекулярных ионов; $\phi_W = \phi_p - \phi_0$ – потенциал зонда ϕ_p относи-

тельно потенциала плазмы ϕ_0 ; $I_{0i} = (A_p/\pi) N_{i\Sigma} U_{im}$ – ионный ток на зонд при $\phi_W = 0$; A_p – площадь поверхности цилиндрического зонда.

Остаточное давление в вакуумной камере стенда 1×10^{-5} Па. При натекании рабочего газа – кислорода высшей очистки 5×10^{-3} Па. Основными компонентами в плазменной струе являются быстрые ионы O^+ и O_2^+ . В камере ионизации и на срезе ускорителя плазма практически полностью ионизована. В рабочем сечении струи размером ~ 0.3 м $N_e \approx N_{i\Sigma} \approx 6 \times 10^9$ см⁻³, степень диссоциа-

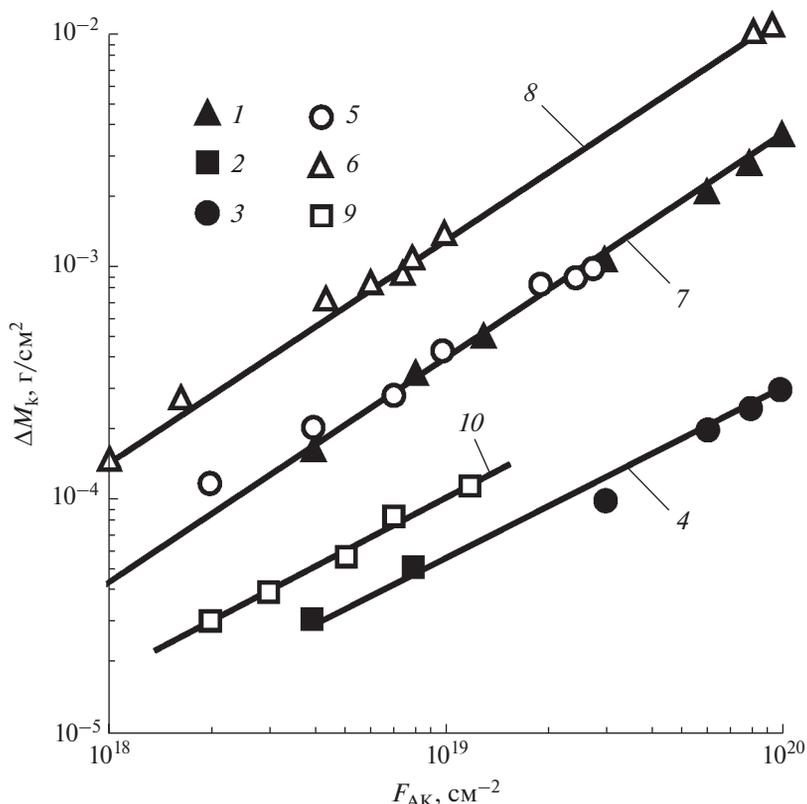


Рис. 3. Потери массы картон-Н при облучении O^+ , Ne^+ , Xe^+ и $N^+ + N_2^+$. 1, 2, 3 – данные [22] (1 – ионы O^+ при $E_i = 30$ эВ; 2 – Ne^+ , $E_i = 30$ эВ; 3 – Xe^+ , $E_i = 150$ эВ); 4 – усредняющая кривая Ne^+ ($E_i = 30$ эВ) и Xe^+ ($E_i = 150$ эВ); 5, 6 – измерения авторов при $E_{iAK} \approx 31.6$ эВ и 80 эВ; 7 и 8 – расчет авторов для $E_{iAK} \approx 31.6$ эВ и $E_{iAK} \approx 80$ эВ; 9 – измерения авторов в потоке $N^+ + N_2^+$ при $E_i \approx 80$ эВ и $\xi_{di} \approx 0.63$; 10 – усредняющая зависимость ΔM_k в потоке $N^+ + N_2^+$.

ции $\xi_{di} \approx 0.7$, концентрация ионов: $N_{O^+} \approx 4 \times 10^9$ см⁻³ и $N_{O_2^+} \approx 2 \times 10^9$ см⁻³.

Поверхность полимера в плазме приобретает равновесный отрицательный потенциал $\phi_f \sim -(kT_e/e) \ln(j_e/j_i)$, где $j_{e,i}$ – плотность электронного (e) и ионного (i) тока; k – постоянная Больцмана. В слое пространственного заряда ионы АК ускоряются. Кинетическая энергия ионов, направленная по нормали к поверхности, увеличивается: $e(\phi_f - \phi_0) \approx 1-2$ эВ. Флюенс АК запишется

$$F_{AK} \approx F_{O^+} + F_O = N_{O^+} U_{O^+} t + N_O U_O t \approx \xi_{di} N_{i\Sigma} U_{O^+} t \left(1 + \frac{N_O U_O}{N_{O^+} U_{O^+}} \right), \quad (9)$$

где N_O и U_O – концентрация и скорость быстрых нейтральных атомов O. Быстрые ($U_O \approx U_{O^+}$) нейтральные атомы O в плазме атомарно-молекулярного кислорода образуются при захвате электронов быстрыми ионами АК (ударно-радиационная рекомбинация); при диссоциативной

рекомбинации электрона с молекулярным O_2^+ ионом; и при ионно-молекулярных обменных реакциях ионов O^+ с молекулами остаточного газа и O_2 [14]. Приблизительно $N_O/N_{O^+} \leq N_{i\Sigma}/N_{O^+ + O_2^+}$, где $N_{O^+ + O_2^+} \approx 1 \times 10^{12}$ см⁻³ – концентрация ионов на срезе ускорителя, а $N_{i\Sigma} \approx 6 \times 10^9$ см⁻³, т.е. $N_O/N_{O^+} \ll 1$ и (10) запишется в виде

$$F_{AK} \approx F_{O^+} \approx \xi_{di} N_{i\Sigma} U_{O^+} t. \quad (10)$$

ПОТЕРЯ МАССЫ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ АК

На рис. 1 приведены зависимости потери массы ΔM_w от флюенса F_{AK} ($E_{AK} \approx 5$ эВ) для полиимида картон-Н и тефлона FEP-100A. Зависимости объемного коэффициента потери массы R_e полимеров от энергии ионов АК представлены на рис. 2. Для фиксированных значений E_{iAK} и F_{AK} из зависимостей $\Delta M_w(F_{AK})$ и $R_e(E_{iAK})$, приведенных на рис. 1, 2, следует $\Delta M_w/\Delta M_k = \text{const}$ и $R_{e_w}/R_{e_k} = \text{const}$. Аналогичные данные при $E_{AK} =$

$= 5$ эВ (спутниковые измерения) и $E_{iAK} = 20$ эВ (стендовые испытания) для широкого ряда полимеров $\Delta M_W / \Delta M_k \approx \text{const}$ и $\rho_W R_{eW} / \rho_k R_{ek} = \text{const}$ приведены в [27].

На рис. 3 приведены зависимости потери массы картона-Н от флюенса высокоэнергичных ионов O^+ , Ne^+ , He^+ и $N^+ + N_2^+$. Унос массы полимера при облучении ионами $O^+ + O_2^+$ определяют кинетическое распыление и химическое травление. При облучении полимера ионами Ne^+ , He^+ и $N^+ + N_2^+$ унос массы обусловлен только кинетическим распылением. По данным рис. 3 унос массы полиимида картона-Н за счет кинетического распыления практически на порядок меньше ΔM_k из-за химического травления O^+ . Измеренная величина δx_W полимера в потоке АК при фиксированных значениях E_{iAK} , F_{iAK} и рассчитанные значения $\delta x_W(E_{iAK}) / \delta x_k(E_{iAK}) = \delta x_W(5 \text{ эВ}) / \delta x_k(5 \text{ эВ})$ позволяют оценить величину объемного коэффициента уноса массы испытуемого полимера $R_{eW}(5 \text{ эВ}) = R_{ek}(5 \text{ эВ}) \delta x_W / \delta x_k = R_{ek}(5 \text{ эВ}) \Delta M_W \rho_k / \Delta M_k \rho_W$.

Если при стендовых испытаниях: $E_{iAK} = 80$ эВ, $N_{iAK} \approx 4 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$, $t^{(M)} \approx 3 \text{ ч} = 1.08 \times 10^4 \text{ с}$, флюенс $F_{iAK}(E_{iAK}) = 1.34 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$, то $R_{ek}(E_{iAK}) \approx 1.04 \times 10^{-22} \text{ см}^3/\text{атомО}$ и $F_{iAK}^{(N)}(E_{iAK}^{(N)}) \approx 4.55 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$.

В ионосфере флюенс $F_{iAK}^{(N)} = 4.5 \times 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E_{iAK}^{(N)} = 5$ эВ) при среднем уровне солнечной активности соответствует годовой экспозиции полимера на высоте $h \approx 380$ км (МКС), коэффициент ускорения стендовых испытаний картона-Н равен $k_{2y} \approx 3 \times 10^3$, а при облучении полимера ионами $E_{iAK} = 5$ эВ коэффициент ускорения — $k_{1y} \approx 2 \times 10^1$.

ВЫВОДЫ

Разработана процедура физического моделирования длительного, при высоких флюенсах, воздействия АК на полимеры в ионосфере Земли. При реализации процедуры используются: высокоэнергичные ионы АК потока разреженной плазмы и полиимид картона-Н в качестве эталонного материала. Для оценки эквивалентности условий взаимодействия “АК–полимер” в ионосфере и на стенде принято условие равенства потери массы полимера. В обоснование процедуры получены зависимости уноса массы, объемного коэффициента потери массы полиимида картона-Н и тефлона FEP-100А от флюенса и энергии ионов АК. Показано, что при облучении полиимида картона-Н ионами АК с энергией 30–80 эВ унос массы из-за химического травления практически на порядок больше, чем потери массы из-за кинетического распыления, флюенс АК и коэффици-

ент ускорения испытаний полиимида на два порядка больше, чем коэффициент ускорения в потоке ионов АК с энергией 5 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zimcik D.G., Maag C.R. // J. Spacecraft and Rockets. 1988. V. 25. № 2. P. 162.
2. Milinchuk V.K., Klinshponto E.R., Pasevich O.F. et al. // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. № 6. P. 295.
3. Pippin H.G. // Final report NASA VA 23681 Langley Research Center. Hampton, 2008. 2199. 10 p.
4. Space environment. — Earth upper atmosphere. ISO 14222:2013 (R).
5. Gonzalez R.I., Tomczak S.J., Minton T.K. et al. // Proc. 9th ISMSE. Noordwijk: ESTEC, 2003. P. 113.
6. Kuvaldina E.V., Lubimov V.K., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 1992. V. 26. № 5. P. 387.
7. Гужова С.К., Новиков Л.С., Черник В.Н. и др. // Модель космоса. В 2 т. Т.2 / Под ред. М.И. Панасюка, Л.С. Новикова. М: КДУ, 2007. С. 171.
8. Yokota K., Tagawa M. // J. Spacecraft and Rockets. 2007. V. 44. № 2. P. 434.
9. Kleiman J., Iskanderova Z., Dudimenko Y. et al. // Proc. of the 9th ISMSE. Noordwijk: ESTEC. 2003. P. 313.
10. Shuvalov V.A., Gorev N.B., Tokmak N.A. et al. // Acta Astronautica. 2017. №132. P. 97.
11. Shuvalov V.A., Reznichenko N.P., Tsokur A.G. et al. // High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 3. P. 171.
12. Shuvalov V.A., Pis'mennyi N.I., Lazuchenkov D.N. et al. // Instruments and Experimental Techniques. 2013. V. 56. № 4. P. 459.
13. Войценья В.С., Гужова С.К., Тутов В.И. Воздействие низкотемпературной плазмы и электромагнитного излучения на материалы. М.: Энергоатомиздат, 1991. 224 с.
14. Mitcner M., Kruger Ch.H. Partially ionized gases. Wiley: N.Y., 1973. 518 p.
15. Tagawa M., Yokota K. // Acta Astronautica. 2008. № 62. P. 203.
16. Grossman E., Gouzman I., Lempert G. et al. // J. Spacecraft and Rockets. 2004. V. 41. № 3. P. 356.
17. Skurat V.E. // High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 6. P. 478.
18. Banks B.A., Backus J.A., Manno M.V. et al. // J. Spacecraft and Rockets. 2011. V. 48. № 1. P. 14.
19. Miller S., Banks B.A., Waters D.L. // Proc. 10th ISMSE and 8 th ICPMSE. Collioure: France. 2006. Noordwijk. ESTEC. 2006. P. 120.
20. Никуфоров А.П., Терновой А.И., Самсонов П.В. и др. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 5. С. 73.
21. Reddy M.R. // J. Materials Science. 1995. V. 3. P. 281.
22. Новые наукоемкие технологии в технике. В 24 т. Т. 17. / Под ред. К.С. Касаева. М: ЗАО НИИ ЭНЦИТЕХ, 2000. 280 с.
23. Grossman E., Gouzman I. // Nuclear instruments and methods in physical research. 2003. V. 208. № 1. P. 48.
24. Banks B., Waters D., Thorson S.D. et al. // NASA/TM — 2006-214363. 7 p.
25. Cazanbon B., Paillous A., Siffire J. et al. // J. Spacecraft and Rockets. 1998. V. 35. № 6. P. 797.
26. Vered R., Lempert G.D., Grossman E. et al. // Proc. 6th ISMSE. Noordwijk: ESA, 1994. P. 175.
27. Chernik V.N., Novikov L.S., Akishin A.I. // Proc. 10th ISMSE and 8 th ICPMSE. Collioure: France. 2006. Noordwijk. ESTEC. 2006. P. 127.

УДК 544.54:547.792

ВЛИЯНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА

© 2021 г. С. Д. Бринкевич^а, А. Я. Малиборский^{а, б}, И. А. Капусто^а,
Р. Л. Свердлов^{а, б}, Ю. В. Григорьев^б, О. И. Шадыро^{а, б, *}

^аБелорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

^бНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Беларусь

*E-mail: shadyro@tut.by

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

В работе было изучено влияние 1,2,4-триазола и его нитропроизводных на образование конечных молекулярных продуктов радиационно-индуцированных превращений этанола, насыщенного кислородом. Установлено, что тестируемые соединения практически не разлагаются в ходе радиолиза, при этом они незначительно снижают или не оказывают влияние на величины радиационно-химических выходов H_2O_2 и ацетальдегида. Полученные данные свидетельствуют о том, что нитропроизводные 1,2,4-триазола проигрывают конкуренцию кислороду за α -гидроксиэтильные радикалы и не взаимодействуют с кислородцентрированными радикалами, образующимися в системе. Рассчитанная с использованием инструментария метода конкурирующих реакций константа скорости реакции окисления α -гидроксиэтильных радикалов нитропроизводными 1,2,4-триазола составляет $k \leq 4.6 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Ключевые слова: нитропроизводные 1,2,4-триазола, радиосенсибилизаторы, саназол, α -гидроксиэтильные радикалы, этанол, стационарный радиолиз

DOI: 10.31857/S002311932101006X

ВВЕДЕНИЕ

Нитроазолы являются важным классом фармакологически активных соединений. Они используются в качестве противопротозойных препаратов, эффективны в отношении широкого спектра анаэробных бактериальных инфекций, проявляют иммуномодулирующее действие [1]. В комплексной терапии онкологических заболеваний нитроазолы применяют для хемо- и радиосенсибилизации злокачественных новообразований, которые развиваются в условиях частичной или жесткой гипоксии [2, 3].

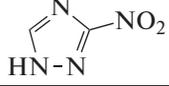
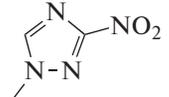
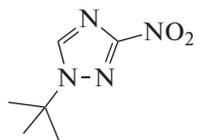
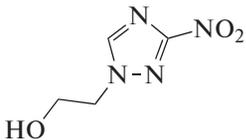
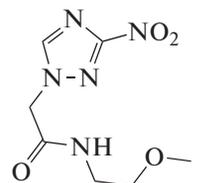
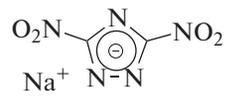
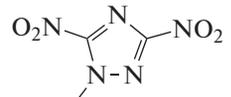
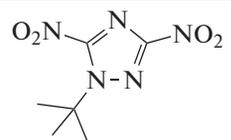
Опухоли, которые из-за особенностей своего метаболизма, морфологии или интенсивного роста, опережающего развитие сосудистой сети, обладают пониженным парциальным давлением кислорода, имеют низкую чувствительность, как по отношению к ионизирующим излучениям, так и химиотерапевтическим препаратам [4]. Считается, что благодаря способности акцептировать электроны нитропроизводные азотсодержащих гетероциклических соединений работают как “миметики кислорода” в гипоксических клетках и “фиксируют” радиационные повреждения, возникающие в условиях облучения опухолевой ткани [5].

Хотя радиосенсибилизаторы на основе нитроазолов показали себя эффективными при лучевой

терапии большинства видов опухолей, отмечают их высокая токсичность. В частности, эти соединения способны вызывать поражения периферической нервной системы, почек и мочеполовой системы, аллергические реакции [6–9], что сильно ограничивает возможности их использования. Для решения проблемы токсичности радиосенсибилизаторов, необходимо детальное понимание механизма их радиационно-индуцированных превращений, как в модельных системах, так и *in vivo*.

В работе [10] методом стационарного радиолиза нами было изучено взаимодействие нитропроизводных 1,2,4-триазола с углеродцентрированными радикалами. Было показано, что данные соединения способны эффективно ингибировать реакции рекомбинации α -гидроксиэтильных радикалов (α -ГЭР) за счет их окисления. При облучении живых организмов радиобиологические повреждения происходят преимущественно в результате воздействия кислородцентрированных радикалов на биологически важные соединения, в результате чего образуются H_2O_2 , органические пероксиды и другие активные формы кислорода, выполняющие на клеточном уровне сигнальные и регуляторные функции [11, 12]. В настоящей работе для исследования способности нитропроиз-

Таблица 1. Структурные формулы используемых в работе соединений

№	Название	Структура
I	1,2,4-триазол	
II	3-нитро-1,2,4-триазол	
III	1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол	
IV	1-трет-бутил-3-нитро-1,2,4-триазол	
V	1-(2-гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол	
VI	Саназол	
VII	3,5-динитро-1,2,4-триазолат натрия	
VIII	1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол	
IX	1-трет-бутил-3,5-динитро-1,2,4-триазол	

водных 1,2,4-триазола регулировать свободнорадикальные реакции, протекающие с участием кислородцентрированных радикалов, мы изучили влияние данных веществ на образование конечных молекулярных продуктов радиационно-индуцированных превращений оксигенированного этанола.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные формулы использовавшихся в работе производных 1,2,4-триазола приведены в табл. 1. Соединения II–V, VII–IX получены в Лаборатории химии конденсированных сред

НИИ ФХП БГУ по методикам, описанным в работах [10, 13, 14]. Коммерчески доступные соединения I и VI, ацетальдегид фирмы Aldrich, а также метанол для масс-спектрометрии компании J.T. Baker использовали без предварительной очистки.

Для радиационно-химического эксперимента использовали этиловый спирт марки “Люкс” (96 об. %) после дополнительной ректификации. Для приготовления растворов тестируемых соединений в этаноле с концентрацией 1×10^{-3} моль/л использовали весовой метод. Полученные растворы нитропроизводных 1,2,4-триазола насы-

Таблица 2. Влияние 1,2,4-триазола и его нитропроизводных на радиационно-индуцированные превращения этанола, насыщенного кислородом

Тестируемое соединение	Радиационно-химический выход (G), молекула/100 эВ		
	Ацетальдегид	Пероксид водорода	Разложение добавки
Без добавок	13.66 ± 0.53	11.80 ± 0.49	—
1,2,4-Триазол (I)	12.02 ± 0.61	10.75 ± 0.42	-0.20 ± 0.07
3-Нитро-1,2,4-триазол (II)	11.29 ± 0.98	10.73 ± 0.39	-0.06 ± 0.03
1-Метил-3-нитро-1,2,4-триазол (III)	12.46 ± 0.38	10.01 ± 0.48	-0.13 ± 0.10
1- <i>трет</i> -Бутил-3-нитро-1,2,4-триазол (IV)	13.51 ± 0.79	10.52 ± 1.29	-0.14 ± 0.11
1-(2-Гидроксиэтил)-3-нитро-1,2,4-триазол (V)	14.38 ± 1.28	11.01 ± 1.30	-0.4 ± 0.14
Саназол (VI)	13.27 ± 0,98	11.94 ± 0,78	-0.09 ± 0.19
3,5-Динитро-1,2,4-триазолат натрия (VII)	11.86 ± 1.10	11.39 ± 0.68	-0.01 ± 0.15
1-Метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол (VIII)	10.84 ± 0.53	10.78 ± 1.06	-0.10 ± 0.13
1- <i>трет</i> -Бутил-3,5-динитро-1,2,4-триазол (IX)	10.61 ± 0.69	10.70 ± 0.98	-0.13 ± 0.15

щали кислородом (с чистотой не менее 99.95%) в мерной посуде в течение 60 мин, после чего объем испарившегося растворителя компенсировали оксигенированным этанолом, растворы перемешивали. Предварительно продутые кислородом флаконы заполняли растворами и запаивали.

Облучение образцов проводили на установке МРХ-γ-25М с источником ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы составляла 0.148 ± 0.008 Гр/с. Интервал поглощенных доз — 0.096–0.480 кГр.

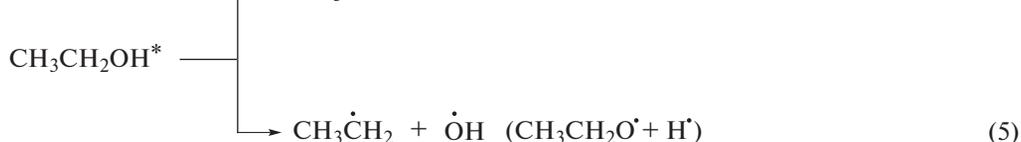
Выходы разложения добавок определяли спектрофотометрически на Specord S600 по модифицированной методике [15]. Накопление продуктов радиационно-химических превращений этанола — ацетальдегида (АА) и пероксида водорода (H_2O_2) регистрировали газохроматографически на Shimadzu GC-17A и реангентно-спектрофотометри-

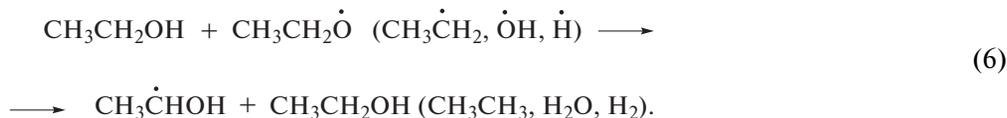
чески соответственно по методикам, описанным в работах [16] и [17].

Обработка экспериментальных данных и расчет радиационно-химических выходов (G, молекула/100 эВ) детально рассмотрены в работах [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

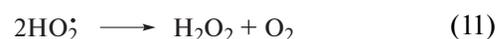
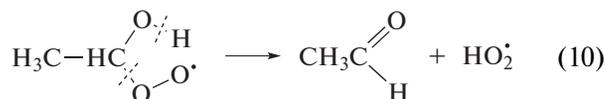
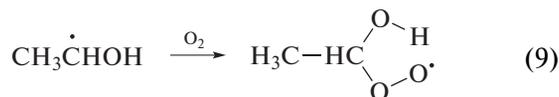
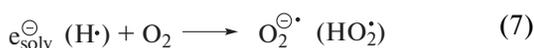
Радиолиз этанола является удобным способом для изучения реакционной способности исследуемых соединений по отношению к углерод- и кислородцентрированным радикалам [18, 19], который показал свою полезность при поиске новых фармакологически активных соединений [17, 20]. В деаэрированном этаноле основным радикальным продуктом радиационно-индуцированных превращений являются α -ГЭР, которые образуются с суммарным радиационно-химическим выходом ~ 5.5 частиц/100 эВ [18] в результате реаллизации реакций (3), (4), (6).



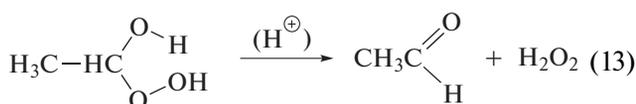
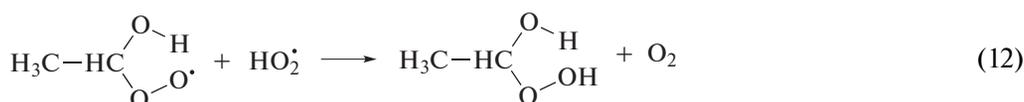


При облучении насыщенного кислородом этанола сольватированный электрон и $\text{H}\cdot$ взаимодействуют с кислородом с образованием $\text{O}_2^{\ominus\cdot}$ и HO_2^{\cdot} по реакции (7). Обе частицы находятся в протолитическом равновесии (8), при этом в этанольных растворах доля гидропероксильного радикала (HO_2^{\cdot}) превосходит таковую для $\text{O}_2^{\ominus\cdot}$.

Молекулярный кислород присоединяется с диффузионно-лимитируемой скоростью ($k \sim 4.6 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ [21]) к α -ГЭР с образованием гидроксиэтилпероксильных радикалов (9), которые подвергаются фрагментации по реакции (10) с образованием ацетальдегида и гидропероксильных радикалов. Диспропорционирование последних приводит к накоплению пероксида водорода (11):



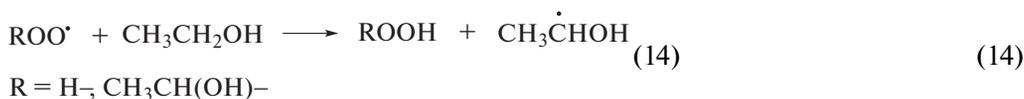
Один из продуктов реакции кросс-диспропорционирования кислородцентрированных радикалов (12) — α -гидроксиэтилпероксид — неустойчив и в присутствии доноров протона, например, воды или этанола, распадается на H_2O_2 и АА по реакции (13).



Как видно из реакций (7)–(10), α -гидроксиэтилпероксильные и гидропероксильные радикалы являются основными радикальными продуктами радиолитического окисления этанола, поэтому облучение тестируемых веществ в этой системе позволяет изучить их взаимодействие с кислородцентрированными радикалами. Полученные в работе значения радиационно-химических

выходов образования АА и H_2O_2 , а также разложения 1,2,4-триазола (I) и его нитропроизводных (II–IX) приведены в табл. 2.

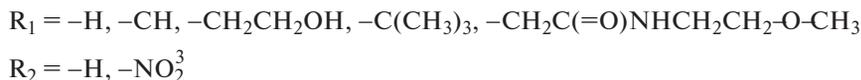
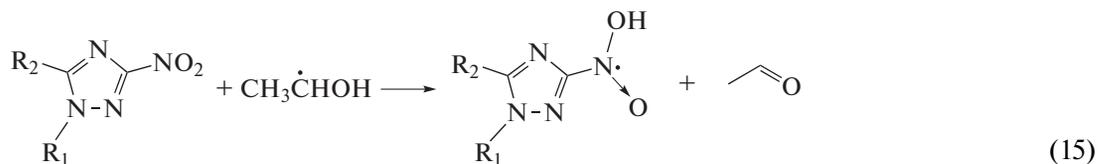
Можно заметить, что радиационно-химический выход АА, наблюдаемый при радиолитическом окислении этанола в отсутствие добавок более чем в 2 раза превышает выход α -ГЭР. Это свидетельствует о том, что окисление этанола при небольшой мощности поглощенной дозы (0.148 ± 0.008 Гр/с) происходит по короткоцепному механизму, вследствие протекания реакции (14):



Из данных, представленных в табл. 2, можно заметить, что при облучении этанола, насыщенного кислородом, в присутствии веществ (IV–VII) выходы конечных молекулярных продуктов радиолитического окисления не изменились по сравнению с системой без добавок или же изменялись в пределах погрешности измерения выхода. Соединения (I–III, VIII, IX) незначительно снижают выходы АА и

H_2O_2 . Важно также отметить, что все исследуемые производные 1,2,4-триазола (I–IX) практически не разлагаются при радиолитическом окислении.

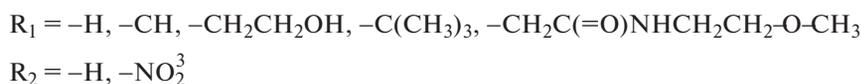
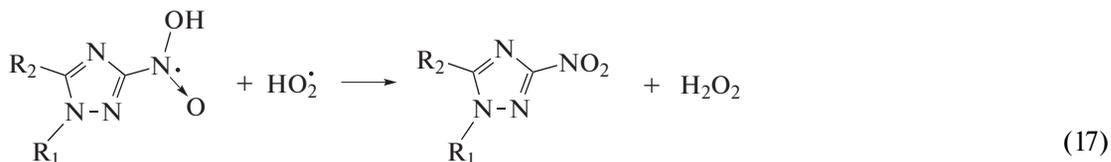
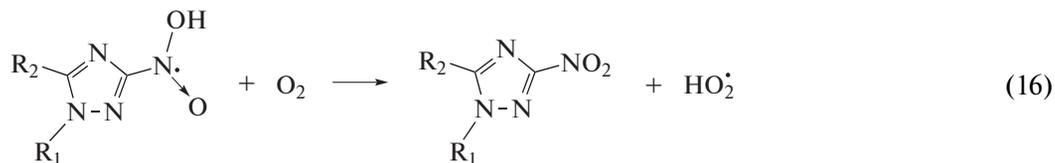
Ранее нами было показано, что в отсутствие кислорода нитропроизводные 1,2,4-триазола (II–IX) эффективно окисляют α -ГЭР по реакции (15), препятствуя протеканию реакций их рекомбинации и диспропорционирования [10]:



Также было установлено, что сильные окислители, например производные 1,4-бензохинона, способны подавлять радиационно-индуцированные превращения оксигенированного этанола за счет окисления α -ГЭР [22].

Поскольку нитропроизводные 1,2,4-триазола (II–IX) не влияют или лишь незначительно снижают выходы основных продуктов радиолитического насыщения кислородом этанола, можно сделать вывод, что данные вещества скорее всего проигрывают конкуренцию кислороду за углеродцентрированные радикалы. При облучении соединений (II–IX) в оксигенированном этаноле реакция (9) будет превалировать над (15).

Незначительное снижение выходов АА и пероксида водорода, наиболее выраженное для N-алкилированных производных 1,2,4-триазола, содержащих 2 нитрогруппы (VIII, IX), может быть обусловлено слабой способностью тестируемых соединений окислять α -ГЭР по реакции (15). Образующийся продукт одноэлектронного восстановления нитрогруппы может регенерироваться до исходного соединения либо в результате передачи атома водорода на молекулярный кислород по реакции (16), либо в результате диспропорционирования с $\text{HO}_2\cdot$ (17). В последнем случае происходит терминация короткоцепного процесса окисления этанола.



Низкие значения радиационно-химических выходов разложения 1,2,4-триазолов (I–IX) и их незначительное влияние на выходы АА и H_2O_2 свидетельствуют о малой реакционной способности веществ (I–IX) как по отношению к $\text{HO}_2\cdot$, так и $\text{RO}_2\cdot$. Таким образом, 1,2,4-триазол (I) и его нитропроизводные (II–IX) не взаимодействуют с кислородцентрированными пероксильными радикалами, образующимися при радиолитическом оксигенировании этанола.

Полученные экспериментальные данные позволяют с использованием инструментария метода конкурирующих реакций оценить верхнюю

границу значений констант скорости реакции нитропроизводных 1,2,4-триазола (II–IX) с α -ГЭР. Оба уравнения для скорости взаимодействия α -ГЭР с кислородом и нитропроизводными 1,2,4-триазола описываются выражениями для реакций второго порядка. Поскольку растворимость кислорода в этаноле при 20°C составляет 1.015×10^{-2} моль/л [23], соотношение концентраций O_2 : нитроазол равно 10 : 1. В присутствии веществ (II, III, VIII, IX) снижение $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ составляет ~10%, поэтому соотношение скоростей реакций (9) и (15) можно так же принять равным 10 : 1. Таким образом, константа скорости реакции окисления α -ГЭР нитропроизводными 1,2,4-триазола

(II, III, VIII, IX) примерно равна константе скорости реакции присоединения кислорода к α -ГЭР (4.6×10^9 л моль⁻¹ с⁻¹). Поскольку в присутствии соединений (IV–VII) снижение радиационно-химических выходов продуктов радиолита оксигенированного этанола еще слабее или вовсе отсутствует, для них константа скорости реакции окисления α -ГЭР будет меньше 4.6×10^9 л моль⁻¹ с⁻¹.

Выявленные закономерности радиационной химии нитропроизводных 1,2,4-триазола (II–IX) могут быть полезны для понимания молекулярных механизмов формирования радиобиологических эффектов радиосенсибилизаторов. Фармакологическая активность нитроазолов и, в частности, саназола (VI), применяемого в клинической практике при лучевой терапии опухолей, будет сильно зависеть от парциального давления кислорода, достигая максимума в аноксичных клетках. В условиях недостатка или отсутствия кислорода саназол (VI) и структурно родственные нитроазолы будут окислять гидроксилсодержащие углеродцентрированные радикалы биомолекул (подобно O₂ в тканях с нормальной оксигенацией), усиливая радиобиологические повреждения в облучаемом очаге.

ВЫВОДЫ

В работе методом стационарного радиолита исследовано взаимодействие нитро- (II–VI) и динитропроизводных (VII–IX) 1,2,4-триазола с кислородцентрированными радикалами, образующимися при радиолите насыщенного кислородом этанола. Установлено, что нитропроизводные 1,2,4-триазола незначительно снижают (соединения II, III, VIII, IX) или не оказывают влияния (соединения IV–VII) на величины радиационно-химических выходов продуктов радиолита оксигенированного этанола, при этом тестируемые соединения практически не разлагаются. Показано, что все исследованные соединения (I–IX) не взаимодействуют с кислородцентрированными радикалами, образующимися при радиолите этанола, насыщенного кислородом, а также проигрывают кислороду конкуренцию за α -ГЭР. Значения констант скорости реакции окисления α -ГЭР нитропроизводными 1,2,4-триазола (II–IX) было оценено величиной $k \leq 4.6 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹. Полученные в работе результаты имеют большое значение для понимания молекулярных механизмов формирования радиационных повреждений при лучевой терапии онкологических заболеваний с использованием радиосенсибилизаторов на основе нитроазолов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке совместного гранта № X20MB-014 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследова-

ований и Министерства образования Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
2. *Overgaard J.* // J. Clinical Oncology. 2007. V. 25. № 26. P. 4066–4074.
3. *Smithen C.E., Hardy C.R.* // Advanced topics on radiosensitizers of hypoxic cells. Springer, 1982. P. 1–47.
4. *Rockwell S., Dobrucki I.T., Kim E.Y., Marrison S.T., Vu V.T.* // Current molecular medicine. 2009. V. 9. № 4. P. 442–458.
5. *Adams G.E.* // Brit. Med. Bull. 1973. V. 29. № 1. P. 48–53.
6. *Wang H., Mu X., He H., Zhang X.D.* // Trends in Pharmacological Sciences. 2018. V. 39. № 1. P. 24–48.
7. *Urtasun R.C., Chapman J.D., Feldstein M.L., Band R.P., Rabin H.R., Wilson A.F., Marynowski B., Starreveld E., Shnitka T.* // The British J. Cancer. Supplement. 1978. V. 3. P. 271.
8. *Barker H.E., Paget J.T., Khan A.A., Harrington K.J.* // Nature reviews Cancer. 2015. V. 15. № 7. P. 409–425.
9. *Kapoor K., Chandra M., Nag D., Paliwal J.K., Gupta R.C., Saxena R.C.* // International J. Clinical Pharmacology Research. 1999. V. 19. № 3. P. 83–88.
10. *Бринкевич С.Д., Малиборский А.Я., Капусто И.А., Свердлов Р.Л., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 140–147.
11. *Oswald M.C., Garnham N., Sweeney S.T., Landgraf M.* // FEBS letters. 2018. V. 592. № 5. P. 679–691.
12. *Reczek C.R., Chandel N.S.* // Current Opinion in Cell Biology. 2015. V. 33. P. 8–13.
13. *Haiges R., Belanger-Chabot G., Kaplan S.M., Christie K.O.* // Dalton Transactions. 2015. V. 44. № 16. P. 7586–7594.
14. *Sukhanova A.G., Sakovich G.V., Sukhanov G.T.* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2008. V. 44. № 11. P. 1368–1373.
15. *Samovich S.N., Brinkevich S.D., Edimecheva I.P., Shadyro O.I.* // Radiation Physics and Chemistry. 2014. V. 100. P. 13–22.
16. *Sverdlov R.L., Brinkevich S.D., Shadyro O.I.* // Free radical research. 2014. V. 48. № 10. P. 1200–1205.
17. *Бринкевич С.Д., Кузьмук Д.А., Свердлов Р.Л., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 478–483.
18. *Freeman G.R.* Reaction Rate Parameters, and Spectral Properties of Transients, NSRDS-NBS. 1974. V. 48. P. 18.
19. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия: Радиолиты газов и жидкостей. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1986.
20. *Shadyro O.I., Glushonok G.K., Glushonok T.G., Edimecheva I.P., Moroz A.G., Sosnovskaya A.A., Yurkova I.L., Polozov G.I.* // Free radical research. 2002. V. 36. № 8. P. 859–867.
21. *Adams G.E., Willson R.L.* // Transactions of the Faraday Society. 1969. V. 65. P. 2981–2987.
22. *Shadyro O.I., Sosnovskaya A.A., Edimecheva I.P., Ostrovskaya N.I., Kazem K.M.* // High Energy Chemistry. 2008. V. 42. № 2. P. 83–88.
23. *Oxygen and ozone: Solubility data series / Eds. R. Battino.* N.Y.: Pergamon, 1981. V. 7. 519 p.

УДК 544.54:541.6

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО РЕЗИСТА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ γ -КВАНТАМИ ^{60}Co

© 2021 г. С. Д. Бринкевич^{а, *}, Д. И. Бринкевич^а, В. С. Просолович^а, Р. Л. Свердлов^{а, б}

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

^бНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь

*E-mail: BrinkevichSD@bsu.by

Поступила в редакцию 04.08.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы процессы, протекающие при облучении γ -квантами ^{60}Co пленок диазохинон-новолачного резиста ФП9120 на кремнии. Показано, что существенная модификация спектров НПВО фоторезистивных пленок заметна только при поглощенных дозах свыше 200 кГр и происходит за счет радиационно-индуцированных превращений метильных, метиленовых, гидроксиметильных и феноксильных групп фенол-формальдегидной смолы, а также *o*-нафтохинондиазида (фоточувствительного компонента). При этом в спектрах НПВО при дозах до 300 кГр не обнаружено признаков разрушения ароматических фрагментов резиста. В области валентных колебаний C=O связей при облучении наблюдается снижение интенсивности максимума полосы $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ при одновременном ее уширении и смещении в высокоэнергетическую область на $\sim 30\text{ см}^{-1}$, обусловленное изменением ближайшего окружения C=O-группы. Увеличение интенсивности полосы при 1650 см^{-1} свидетельствует о накоплении формальдегида при γ -облучении резиста в результате фрагментации гидроксиметильных остатков в составе фенолформальдегидной смолы.

Ключевые слова: ИК-спектрометрия, НПВО, диазохинон-новолачный фоторезист, γ -облучение, кремний

DOI: 10.31857/S0023119321010071

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию радиационно-индуцированных процессов в полимерах обусловлен широким применением таких материалов в космической технике и медицине [1, 2]. Кроме того, ионизирующее излучение является одним из эффективных способов модифицирования полимерных материалов, поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы могут вызвать существенное изменение его свойств [3]. Оно существенно изменяет поверхностные характеристики полимеров, в частности смачиваемость поверхности и ее адгезию к полупроводниковым материалам [4, 5].

Полимерные композиты широко используются в качестве резистов при производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [6–8]. Основным типом позитивных резистов являются диазохинон-новолачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного *орто*-нафтохинондиазида

и фенол-формальдегидной смолы обычно в соотношении 1 : 5 [6]. В качестве растворителей чаще всего используются смеси ацетатов спиртов и гликолей.

Целью настоящей работы было исследование модификации спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок позитивного диазохинон-новолачного резиста ФП9120 при облучении γ -квантами ^{60}Co .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 и 5.0 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования [9]. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Перед формированием пленки фоторезиста пластины кремния подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорга-

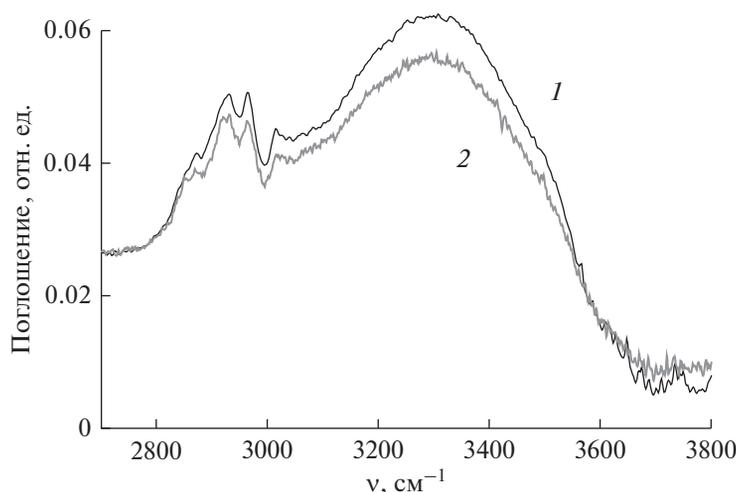


Рис. 1. Спектры НПВО облученных γ -квантами пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 $\mu\text{м}$ в области валентных колебаний О–Н- и С–Н-связей. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 270.

нических растворителях. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5 фиксированным точкам.

Облучение фоторезистивных пленок γ -квантами дозой до 300 кГр 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. Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000$ см^{-1} регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Заметные изменения спектров НПВО фоторезистивных пленок наблюдались только при поглощенных дозах $D \geq 200$ кГр (рис. 1–3). При меньших дозах спектры облученных и исходных пленок почти совпадали. Облучение дозой свыше 200 кГр приводило к снижению интенсивности практически всех полос НПВО. Исключение составили лишь полосы в диапазоне волновых чисел 1550–1670 см^{-1} , обусловленные колебаниями углеродного скелета ароматического кольца и С=О-связей (рис. 2). Новых полос НПВО в облученных пленках фоторезиста ФП9120 не обнаружено.

Облучение γ -квантами дозой свыше 200 кГр приводило к снижению интенсивности валент-

ных колебаний О–Н- и алифатических С–Н-связей (рис. 1). Наблюдалось также снижение максимумов полос деформационных колебаний С–Н-связей в диапазоне волновых чисел 600–900 см^{-1} (рис. 3). Отметим, что при облучении происходило перераспределение интенсивности полос колебаний, обусловленных метиленовыми $-\text{CH}_2-$ и метильными $-\text{CH}_3$ -группами. Так, если в исходных пленках (рис. 1, кривая 1) интенсивности полос связанных с метиленовыми ($\nu \sim 2930$ см^{-1} [10, 11]) и метильными ($\nu \sim 2960$ см^{-1} [10, 11]) группами примерно равны, то после облучения интенсивность полосы $\nu \sim 2930$ см^{-1} (метиленовая $-\text{CH}_2-$ группа) выше интенсивности полосы $\nu \sim 2960$ см^{-1} (метильная $-\text{CH}_3$ -группа). Это свидетельствует о сшивании молекул резиста при облучении, наблюдавшемся ранее в работе [9].

В области валентных колебаний кратных связей при облучении наблюдается снижение интенсивности максимума полосы ~ 1700 см^{-1} при одновременном ее уширении и смещении в высокоэнергетическую область на ~ 30 см^{-1} . Как известно [12, 13], полоса при ~ 1700 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями С=О-связей в ароматических соединениях. При изменении ближайшего окружения положение максимума этой полосы может смещаться как в низкоэнергетическую, так и в высокоэнергетическую область. Так в альдегидах и при сопряжении с С=C-связями максимум полосы указанных колебаний смещается в низкоэнергетическую область [11, 13]. Отметим, что согласно [14] при ионной имплантации фоторезиста ФП9120 формируются хиноидные структуры, для которых максимум полосы поглощения должен находиться в диапазоне 1645–1690 см^{-1} [15] в зависимости от числа сопряженных связей. С

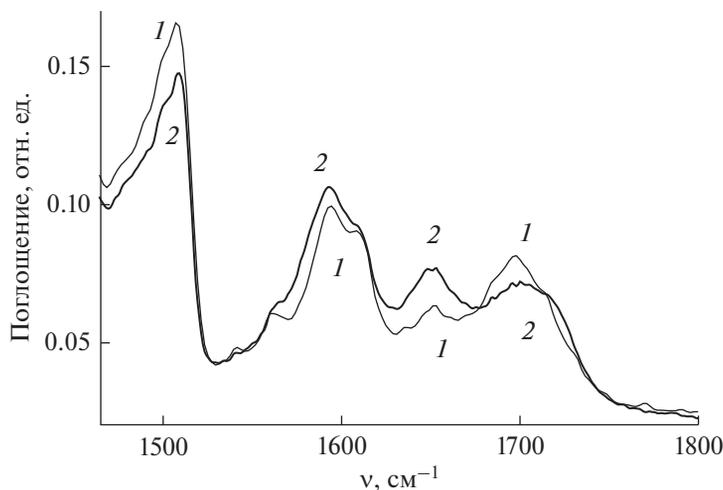


Рис. 2. Спектры НПВО облученных γ -квантами пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 мкм в области колебаний ароматического кольца и С=О связей. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 270.

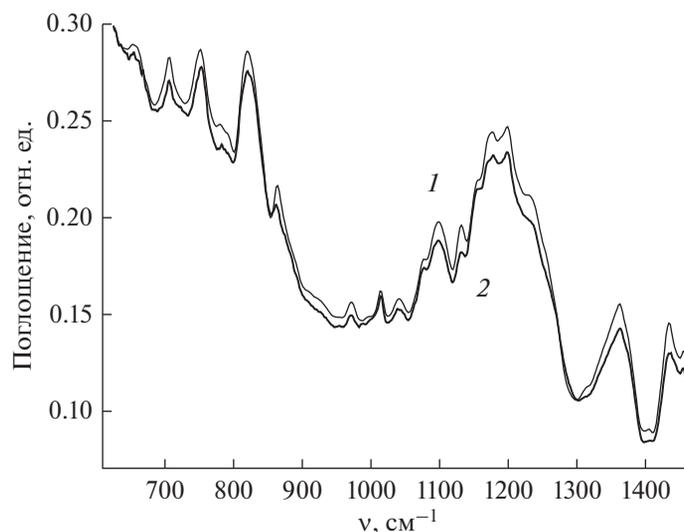


Рис. 3. Спектры НПВО облученных γ -квантами пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 мкм. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 270.

другой стороны, в карбоновых кислотах и сложных ароматических эфирах максимум полосы валентных колебаний С=О-группы смещается в высокоэнергетическую область к 1715–1740 см^{-1} [15, 16]. Формирование сложных ароматических эфиров при облучении является, вероятнее всего, основной причиной смещения максимума указанной полосы. Изменение ближайшего окружения С=О-связей, возникшее в результате облучения, приводит к уширению полосы при 1700 см^{-1} вследствие разнопланового действия приведенных выше факторов.

Интенсивность полосы, обусловленной валентными колебаниями С=О-связей в формаль-

дегиде $\text{CH}_2=\text{O}$, с максимумом при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ в ходе γ -облучения существенно возрастает (рис. 2). Это свидетельствует об образовании формальдегида при низкоинтенсивном γ -облучении. Отметим, что при электронном облучении дозой $\sim 30 \text{ МГр}$ интенсивность указанной полосы практически не изменялась.

При γ -облучении рост поглощения наблюдался также в диапазоне волновых чисел 1540–1620 см^{-1} . Полоса в этом диапазоне волновых чисел обусловлена скелетными колебаниями ароматического кольца [10]. У этой полосы наблюдается несколько максимумов – наиболее интенсивный при 1595 см^{-1} и малоинтенсивные при 1606, 1560

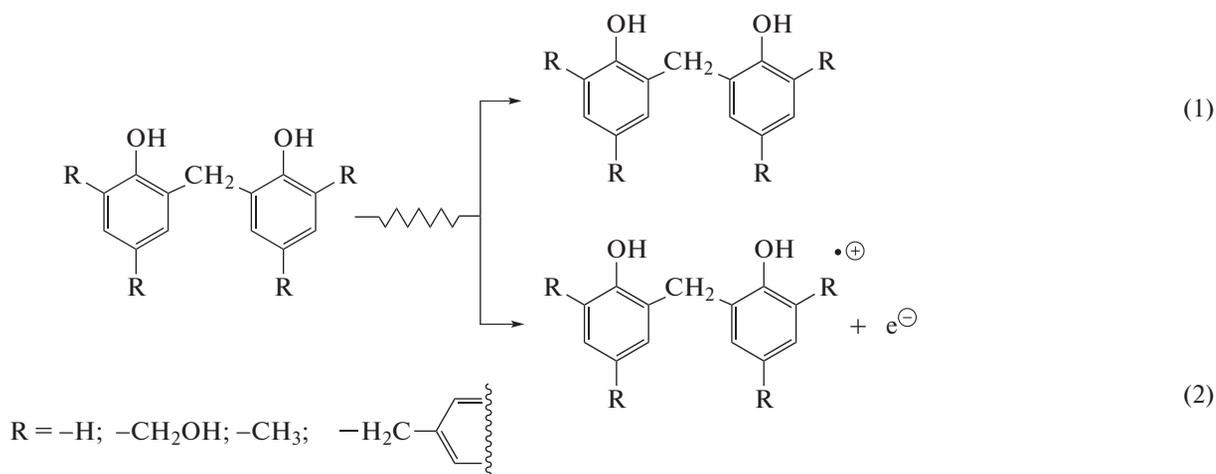
и 1540 см^{-1} (рис. 2). При γ -облучении дозой свыше 200 кГр интенсивность основной полосы при 1595 см^{-1} возрастала. Остальные максимумы исчезали; на их месте наблюдались только перегибы (рис. 2). По нашему мнению, такого рода изменения в ходе радиолитического процесса могут быть связаны с уменьшением доли ароматических фрагментов, образующих межмолекулярную водородную связь с кислотными О–Н-группами фенолов. Модификация структуры полосы поглощения при $1540\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ также обусловлена изменениями в количестве и природе заместителей при ароматическом кольце в ходе облучения.

В то же время интенсивность полосы с максимумом $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, связанной с валентными колебаниями ArC--C -связей [15] заметно снижается при γ -облучении (рис. 2). Что указывает либо на элиминирование боковых заместителей при ароматическом кольце, либо на их существенную модификацию, например, с образованием кратных углерод-углеродных связей.

Интенсивность широкой структурированной полосы с несколькими максимумами в диапазоне волновых чисел $1050\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями C--O -связей, в частности, в феноксильной группе (C--OH) [11], при облучении снижается (рис. 3). Соотношение максимумов этой полосы изменяется. Такое поведение

полос НРВО в диапазоне волновых чисел $1050\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать об образовании сложноэфирных сшивок с ОН-группами фенольного типа. Такие сшивки наблюдались ранее при имплантации Sb^+ в пленки фоторезиста ФП9120, что приводило к увеличению их микротвердости [8]. Отметим, что ранее [9] упрочнение пленок ФП9120 наблюдалось при облучении γ -квантами ^{60}Co . С другой стороны, аналогичный эффект может давать также окисление фенолов до хинонметинов, в результате которого феноксильная C--OH -группа превращается в C=O .

Изменения в γ -облученном фоторезисте, наблюдаемые методом ИК-спектроскопии НРВО, обусловлены радиационно-индуцированными процессами, протекающими в объеме полимерной пленки. В отличие от ионной имплантации [8, 11, 17] поглощение энергии ионизирующего излучения происходит по всему объему полимерного композита. Кроме того, мощность поглощенной дозы при γ -радиолитическом процессе на $5\text{--}6$ порядков ниже, чем при облучении ионами B^+ или P^+ . Поэтому образующиеся в результате реакций возбуждения (1) и ионизации (2) фенол-формальдегидной смолы частицы будут равномерно распределены по всему объему фоторезиста в нано- и субнаномолярных концентрациях, что исключает кластеризацию радиационных эффектов.

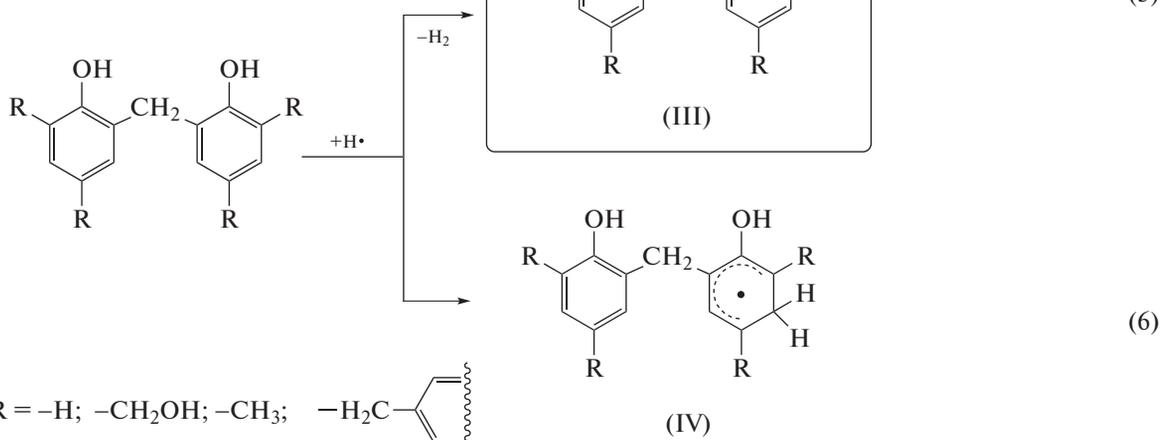
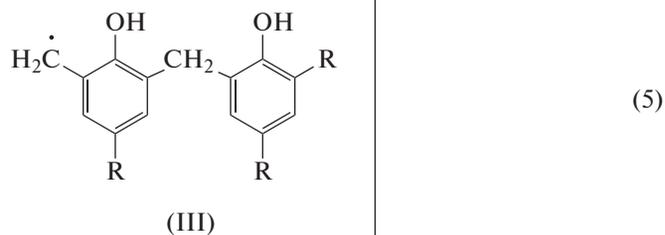
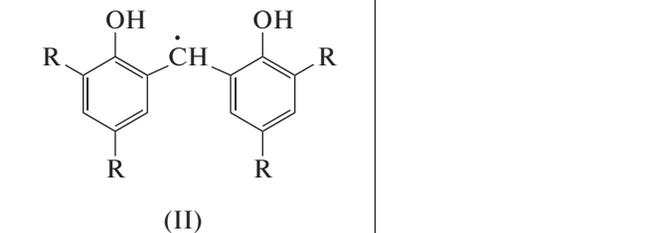
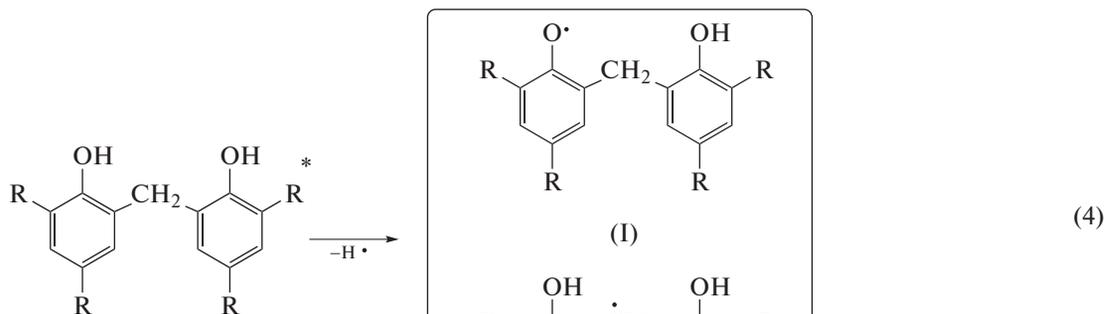
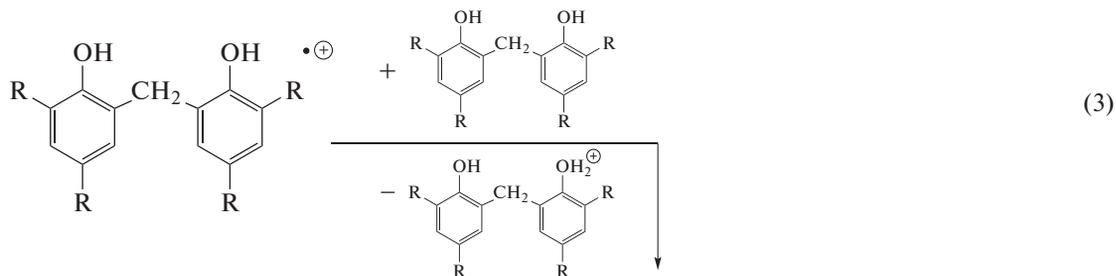


В результате последующих ион-молекулярных процессов, например, по реакции (3), распада возбужденных молекул (4), а также различных радикал-молекулярных взаимодействий, например, с участием атомов водорода по реакциям (5) и (6) будет образовываться довольно разнообразный набор радикальных ин-

термедиатов. Наиболее термодинамически устойчивыми из них будут радикалы феноксильного (I) и метиленового типа (II). Поскольку в составе полимерной смолы ДХН-резиста присутствуют крезольные (гидрокси-метилбензолные) фрагменты в ходе реакций (3)–(5) при облучении будут также образовываться и ради-

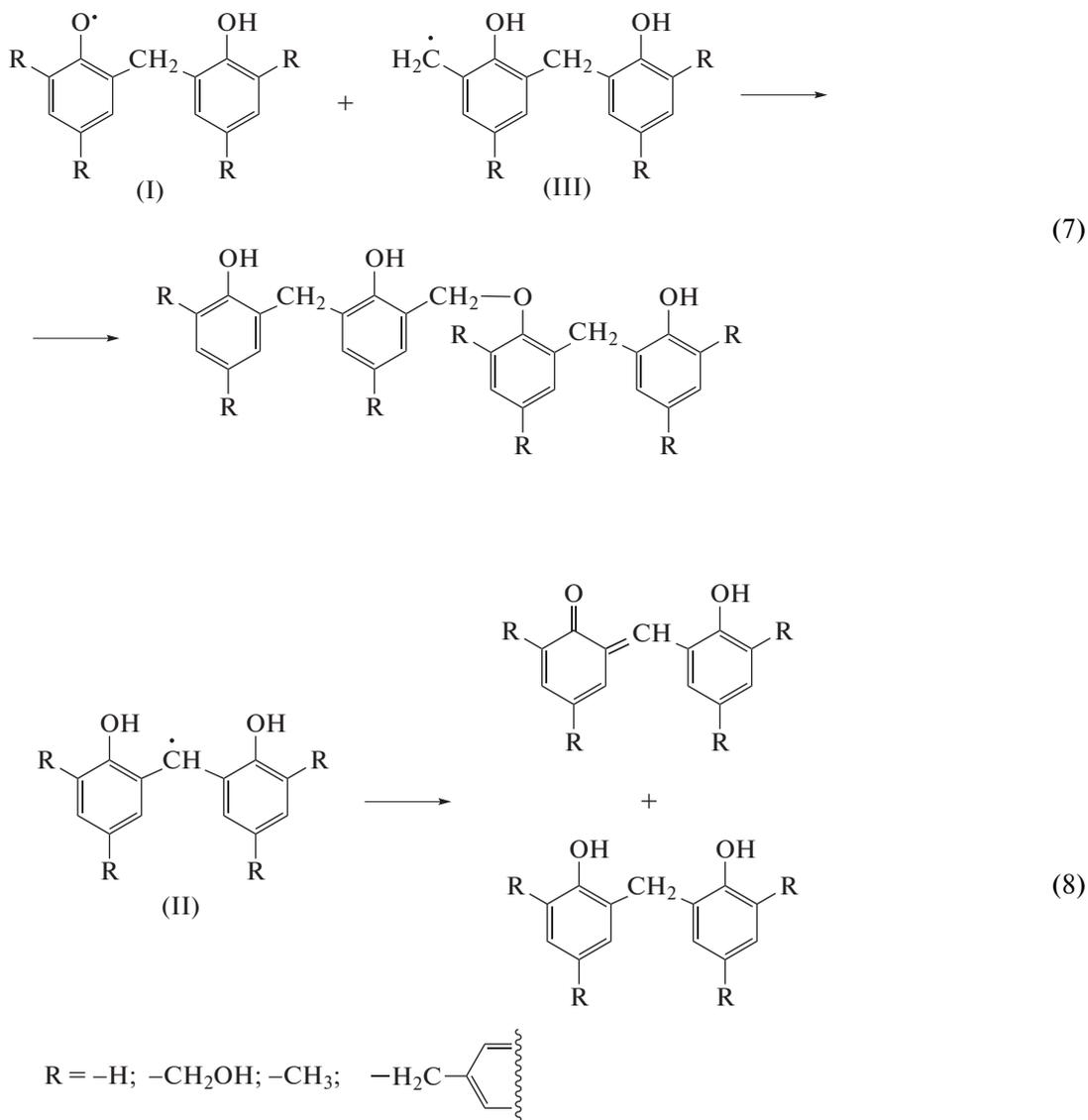
калы бензильного типа (III). Как и большинство других ароматических соединений [18, 19], фенолформальдегидные смолы способны при-

соединять электроны и атомы водорода (реакция (6)) с образованием радикалов пентадиенильного типа (IV).



Обнаруженное методами ИК-спектроскопии НПВО снижение интенсивности поглощения алифатических С-Н-связей и фенольных О-Н-групп при γ -облучении ДХН-фоторезиста происходит в результате бирадикальных процессов рекомбинации и диспропорционирования, например, по реакциям (7) и (8). Можно заметить, что радикалы бен-

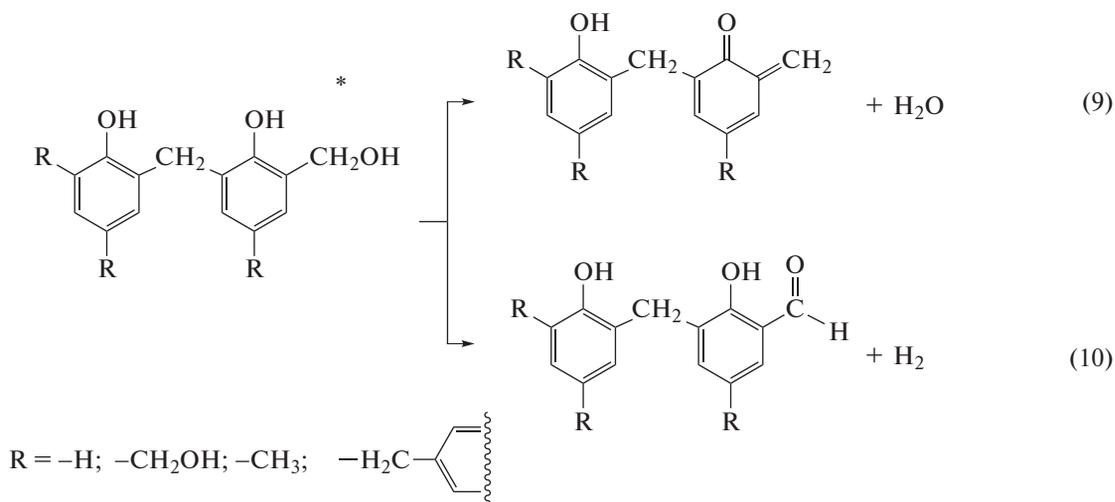
зильного типа (III) в ходе рекомбинации образуют новые -СН₂-группы, что объясняет наблюдаемое при радиолитическом перераспределении интенсивности полос колебаний, обусловленных метильными (2960 см⁻¹) и метиленовыми (2930 см⁻¹) группами, в пользу последних.



Помимо отмеченных выше реакций уменьшение интенсивности полос поглощения алифатических C—H-связей и фенольных O—H-групп при γ -облучении ДХН-фоторезиста происходит и в результате молекулярных процессов фрагментации возбужденных частиц фенолформальдегидной смолы, в частности, дегидратации и дегидрирования по реакциям (9) и (10). Оба процесса сопровождаются высвобождением низкомолекулярных летучих продуктов и приводят к появлению новых структур с кратными C=O-связями.

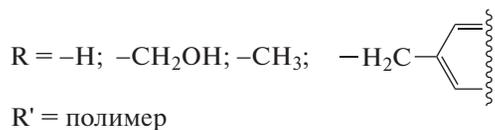
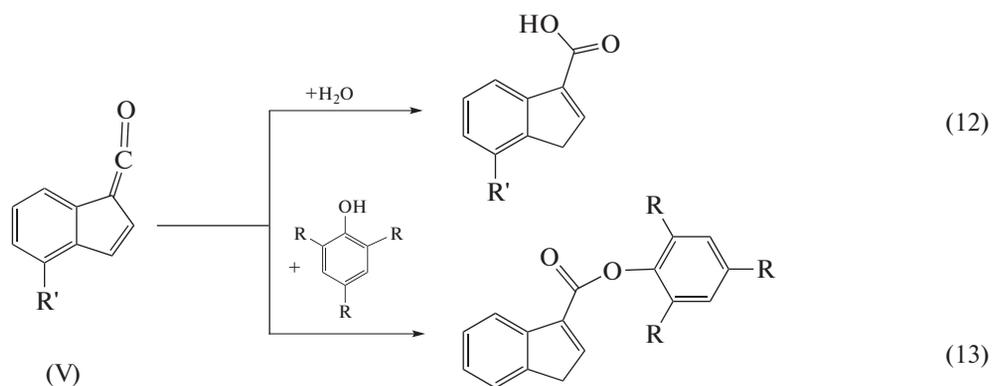
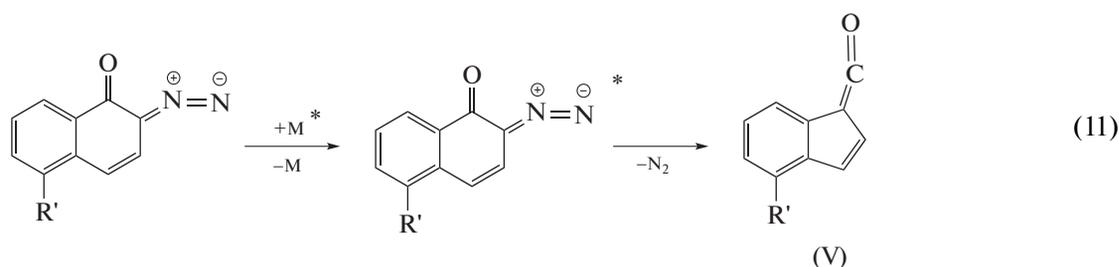
В исходных пленках фоторезиста полоса поглощения при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ обусловлена в основном валентными колебаниями карбонильной группы *o*-нафтохинондиазида. Уширение этой полосы при одновременном смещении в высокоэнергетическую область на $\sim 30\text{ см}^{-1}$ в процессе γ -облучения, по нашему мнению, связано с двумя типа-

ми процессов. Во-первых, в результате передачи энергии возбуждения с макромолекул фенолформальдегидной смолы на остатки *o*-нафтохинондиазида (фоточувствительного компонента ДХН-фоторезиста) происходит его разложение по реакции (11). Во-вторых, в качестве продуктов радиационно-индуцированных превращений полимерного компаунда образуются новые карбонилсодержащие соединения, которые достаточно сильно отличаются между собой по строению и, соответственно, по положению максимума поглощения C=O-группы. Так, например, в ходе реакций (8) и (9) образуются новые карбонильные группы в хинонметиновых фрагментах фенолформальдегидной смолы, а вследствие дегидрирования по реакции (10) — в ариальдегидных остатках.



В ходе γ -радиолиза ДХН-резиста будут также образовываться ароматические карбоновые кислоты и сложные эфиры вследствие превращений кетена (V). Поскольку остаточная влажность пленки обычно составляет $\sim 1\%$, соединение (V) преимущественно трансформируется в 1-Н-инден-3-карбоновую кислоту в результате присоединения воды по реакции (12). Реализация такого процесса при

УФ-облучении пленок ДХН-резиста лежит в основе его использования в фотолитографии [7]. Нами ранее было показано [8], что в условиях глубокого вакуума при ионной имплантации кетен (V) преимущественно будет взаимодействовать с HO-группами фенол-формальдегидной смолы по реакции (13) с образованием сложных эфиров ароматических соединений.



Одной из характерных особенностей ИК-спектров НПВО пленок ДХН-резистов, имплан-

тированных ионами V⁺ и P⁺, было дозозависимое увеличение поглощения в диапазоне волновых

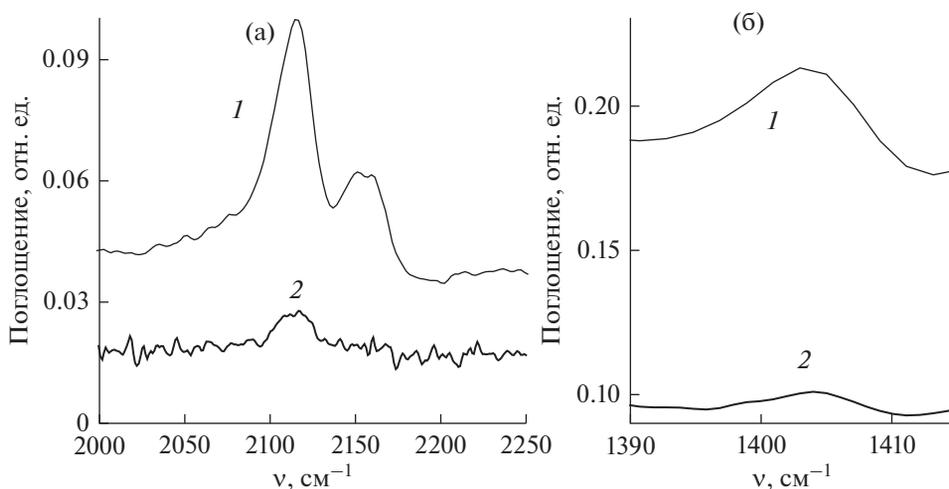
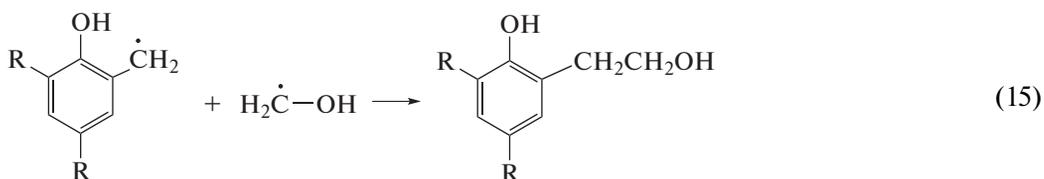
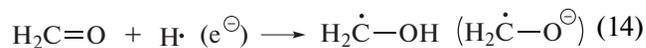


Рис. 4. Спектры НПВО “засвеченных” пленок ФП9120 толщиной 5.0 мкм в области колебаний, обусловленных C=C=O-связями: 1 – до γ -облучения; 2 – в дозе 200 кГр.

чисел 2100–2060 cm^{-1} и при $\sim 1405 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Такие изменения обусловлены валентными колебаниями двойных кумулятивных связей $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [11, 21] в кетене (V), образующемся в результате денитрирования *o*-нафтохинондиазида по реакции (11). В отличие от ионной имплантации при γ -облучении пленок ДХН резистов образование соединения (V) нами не наблюдалось. Даже более того, в том случае, если для γ -облучения использовались пленки, предварительно облученные светом в видимом и УФ диапазоне или длительно хранившиеся, облучение γ -квантами приводит к исчезновению характерных для кетена (V) полос как при 2100–2060 cm^{-1} (рис. 4а), так и при $\sim 1405 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4б). Эти полосы значительно менее устойчивы к γ -облучению по сравнению с другими структурами в ИК-спектрах пленок фоторезиста. Так, заметное снижение их интенсивностей наблюдалось уже при дозах ~ 2 –10 кГр, а при 200 кГр указанные полосы едва заметны на фоне шумов (рис. 4). Помимо уже рассмотренных реакций нуклеофильного присоединения воды (12) и фенолов (13) по активированной кратной $>\text{C}=\text{C}<$ -связи кетена (V), его интенсивное разложение

при γ -радиолизе может быть также связано с высокой реакционной способностью по отношению к электронам, атомам водорода и, в меньшей степени, углеродцентрированным радикалам.

Отдельно следует прокомментировать изменение интенсивности полосы при $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$, ответственной за валентные колебания C=O-связи в формальдегиде $\text{CH}_2=\text{O}$. Это соединение в небольшом количестве неизбежно содержится в фенол-формальдегидных смолах. Однако непрореагировавший в ходе производства полимера $\text{CH}_2=\text{O}$ по реакции (14) хорошо присоединяет электроны, атомы водорода и углеродцентрированные радикалы [22, 23] по кратной поляризованной связи. Последующая рекомбинация гидроксиметильных радикалов, например, по реакции (15) или присоединение этих радикалов по ароматическим фрагментам (16) должны приводить к достаточно быстрому исчезновению формальдегида из полимерной пленки.



мальдегида при γ -облучении резиста в результате фрагментации гидроксиметильных остатков в составе фенолформальдегидной смолы. При дозах более 200 кГр наблюдался рост интенсивности полосы при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, обусловленной скелетными колебаниями ароматического кольца, что может быть связано с уменьшением доли гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей с бензольными кольцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clough R.L.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2001. V. 185. P. 8.
2. *Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г., Поликарпов А.П., Кирюхин Д.П., Апель П.Ю.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 1. С. 5.
3. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: МГУ. 2009. С. 172.
4. *Guyen O., Alacakir A., Tan E.* // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 50. № 2. P. 165.
5. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 54.
6. *Debmalya Roy, Basu P.K., Raghunathan P., Eswaran S.V.* // Magnetic resonance in chemistry. 2003. V. 41. P. 84.
7. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1990. 632 с.
8. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаяев В.Б., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193.
9. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н., Бринкевич С.Д.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. 2016. № 12. С. 30.
10. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул Учебно-методическое пособие. Сост. Л.Г. Самсонова. Томск. 2016, 60 с.
11. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 377.
12. *Бельков М.В., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Скорняков И.В., Толсторожев Г.Б., Шадыро О.И.* // Журн. прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78. № 6. С. 851.
13. *Толсторожев Г.Б., Скорняков И.В., Бельков М.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н.* // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. № 2. С. 202.
14. *Олешкевич А.Н., Лапчук Н.М., Оджаяев В.Б., Карпович И.А., Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д.* // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. С. 58.
15. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, Бином. 2006. 438 с.
16. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
17. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 6. С. 1. DOI: 10.31857/S0544126920060022
18. *Бринкевич С.Д., Малиборский А.Я., Капусто И.А., Свердлов Р.Л., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 140.
19. *Сараева В.В.* Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. М.: МГУ, 1986. 256 с.
20. *Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Янковский Ю.Н.* // "Взаимодействие излучений с твердым телом". Материалы 13 межд. конф. Минск. 30.09–3.10.2019. – Мн., Изд. Центр БГУ, 2019. С. 169.
21. *Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н.* // Журн. Белорусского государственного университета. 2020. № 2. С. 62.
22. *Бринкевич С.Д., Резцов И.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 5. С. 350.
23. *Петряев Е.П., Шадыро О.И.* Радиационная химия бифункциональных органических соединений. Минск: Университетское, 1986.

УДК 544.478+544.526.5-44(043)+546.281'261+546.92

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА СО НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО КАРБОНИТРИДА ТИТАНА, ДИОКСИДА ТИТАНА И ПАЛЛАДИЯ

© 2021 г. Н. Н. Вершинин^а, *, И. Л. Балихин^а, В. И. Берестенко^а,
О. Н. Ефимов^а, Е. Н. Кабачков^а, Е. Н. Куркин^а

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

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

Поступила в редакцию 26.07.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Синтезирован катализатор СО на основе плазмохимического карбонитрида титана $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и TiO_2 с содержанием палладия 10 мас. %. Исследована зависимость скорости реакции окисления СО при комнатной температуре и малых концентрациях СО (менее 100 мг/м³) от содержания $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$. Найдено, что при содержании $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ от 8 до 10 мас. % катализатор обладает максимальной скоростью реакции окисления СО, превышающей в 2.5 раза скорость реакции на катализаторе на основе чистого TiO_2 , включающего кластеры палладия. Катализаторы перспективны для применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха.

Ключевые слова: катализатор СО, наночастицы, карбонитрид титана, диоксид титана, палладий

DOI: 10.31857/S0023119321010149

В фотокаталитических очистителях воздуха от токсичных газов, вирусов и бактерий в качестве активного материала используют диоксид титана [1–3]. Так как фотокаталитический метод очистки воздуха от угарного газа (СО) в непрерывном режиме на чистом диоксиде титана малоэффективен, поэтому необходимо создание комбинированных катализаторов для фотокаталитических устройств с эффективной очисткой воздуха, как от органических примесей, так и СО. При исследовании катализаторов СО на основе наноматериалов нами найдено, что можно сформировать нанокластеры каталитического металла (Pd, Pt) на поверхности наноалмаза (ND) [4, 5], β -SiC [6] и TiN [7], обладающих структурным подобием к палладию и платине. При этом толщина кластера близка к нескольким параметрам решетки каталитического металла, что обеспечивает высокую скорость реакции окисления СО при комнатной температуре при малых концентрациях СО. Задачей данной работы является синтез и исследование свойств катализатора в реакции окисления СО на основе TiO_2 с добавками наночастиц плазмохимического $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$, включающего кластеры Pd, с целью оценки перспективности его применения в фотокаталитических системах очистки воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза карбонитрида титана

Используемый в работе порошок $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ был получен водородным восстановлением тетрахлорида титана в потоке микроволновой плазмы азота при атмосферном давлении. Смесь паров тетрахлорида титана с водородом и октаном в необходимом соотношении вводилась в плазменный поток азота со среднемассовой температурой около 3000 К, полученный в плазмотроне с помощью микроволнового генератора с частотой 2450 МГц и максимальной полезной мощностью 5 кВт. Объемный расход азота составлял 2.5 м³/ч. Расход TiCl_4 составлял 3 г/мин, расход водорода 0.4 м³/ч. Химическое взаимодействие реагентов и конденсация наночастиц $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ происходило в трубчатом реакторе диаметром 50 мм и длиной 250 мм, внутренние стенки которого были футерованы кварцем. Образовавшиеся в реакторе частицы после охлаждения потока отделялись от газовой фазы фильтрацией на рукавном фильтре.

Методика синтеза катализаторов

В качестве носителя для палладия использовали TiO_2 марки HombicatUV-100 (SachtlebenChe-

mieGmbH, Germany) и $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$, полученный нами плазмохимическим методом. Средний размер частиц $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ близок 32 ± 4 нм, а удельная поверхность TiO_2 близка к 380 ± 15 м²/г со средним размером кристаллитов 5–8 нм. Для получения катализаторов был использован метод формирования кластеров палладия на поверхности частиц носителя в водном растворе, содержащем хлорид палладия и восстановитель – формиат лития LiCOOH , аналогичный методу, впервые описанному нами в патенте [8]. Катализатор получали следующим образом: при 20°C водный раствор PdCl_2 (10^{-3} – 10^{-2} моль/л) смешивали с водным раствором формиата лития (0.02–0.2 моль/л). Затем, в нагретую до 45–50°C водную суспензию $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и диоксида титана с концентрацией твердых частиц 2 г/л, вводили необходимое количество водного раствора PdCl_2 и формиата лития. После периода индукции (5–10 мин) кластеры палладия осаждаются на поверхности частиц $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и диоксида титана. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры в течение 6 ч и проводили промывку дистиллированной водой (5–6 раз) катализатора от продуктов реакции и сушили при 80°C в течение 24 ч. Для приготовления водной суспензии TiO_2 и $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ использовали ультразвуковой (УЗ) гомогенизатор марки HD 3200. После приготовления катализатора вновь получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину (40 × 40 × 6 мм), спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 80°C в течение 24 ч.

Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора

Изотермы адсорбции/десорбции азота и изменение удельной поверхности образцов нитрида титана методом БЭТ получали при температуре жидкого азота (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ были кондиционированы при 573 К в среде гелия на станции дегазации FloVac Degasser в течение 3 ч непосредственно перед измерениями. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02, применяя $\text{Cu K}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора с кластерами Pd, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS PHOIBOS 150 MCD-9 с рентгеновским источником с магниевым анодом ($\text{MgK}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ). Для взвешивания ре-

активов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

Методика исследования каталитических свойств

Исследование кинетики окисления СО в воздухе на катализаторе проводили по методике, описанной нами ранее [6]. Исследование каталитических свойств проводили следующим образом: испытательную камеру в течение 600 с продували газовой смесью оксида углерода с воздухом с концентрацией СО 150 мг/м³ со скоростью 50 см³/с. Затем закрывали входной и выходной вентили испытательной камеры и включали побудитель расхода, находящийся в испытательной камере, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором со скоростью 30 см³/с. После снижения концентрации СО за счет каталитической реакции до уровня 100 мг/м³ включали цифровой секундомер и регистрировали показания сенсоров. Испытательная камера объемом 0.3 ± 0.003 дм³ снабжена сенсорами СО, СО₂, влажности и температуры (RH/T). Для обработки сигналов сенсоров использовали микропроцессорный преобразователь. В качестве сенсоров использовали: сенсор СО марки NAP-505 (Nemoto), оптический сенсор СО₂ марки MSH – P/CO₂/NC/5/V/P (Dunament), сенсор влажности и температуры марки SHT75 (Sensirion).

Результаты исследования физико-химических свойств катализатора

На рис. 1 приведены результаты рентгеновских исследований катализатора следующего состава: 81 мас. % TiO_2 + 9 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd. Из рентгеновских данных было получено, что область когерентного рассеяния кластеров (ОКР) Pd близка к 6 нм. Ранее в статье [6] было найдено, что ОКР кластеров Pd близка к 3.5 нм для катализатора на основе чистого TiO_2 , содержащего 10 мас. % Pd.

На рис. 2 приведены результаты исследований катализатора (81 мас. % TiO_2 + 9 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd) методом РФЭС с примером разложения на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров уровня Pd3d.

В спектрах уровня Pd3d возможно выделить три основных пика со значениями энергий связи $\text{Pd}3d_{5/2}$, равными 335.4, 336.5, 337.8 эВ. Сигналы в спектрах хорошо согласуются с литературными данными и характеризуют палладий в металлическом состоянии с энергией связи $\text{Pd}^0 = 335.4$ эВ ($\text{Pd}3d_{5/2}$). Спин-орбитальное расщепление между подуровнями $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Pd}3d_{3/2}$ составляет 5.26 эВ. Пик палладия с энергией связи ~336.5 эВ, наблю-

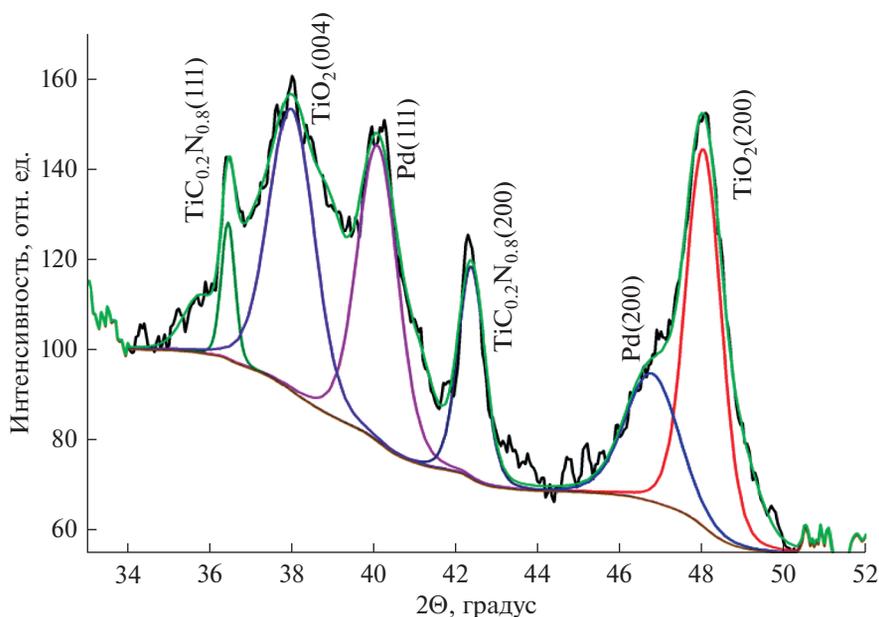


Рис. 1. Дифрактограмма катализатора состава 81 мас. % TiO_2 + 9 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd.

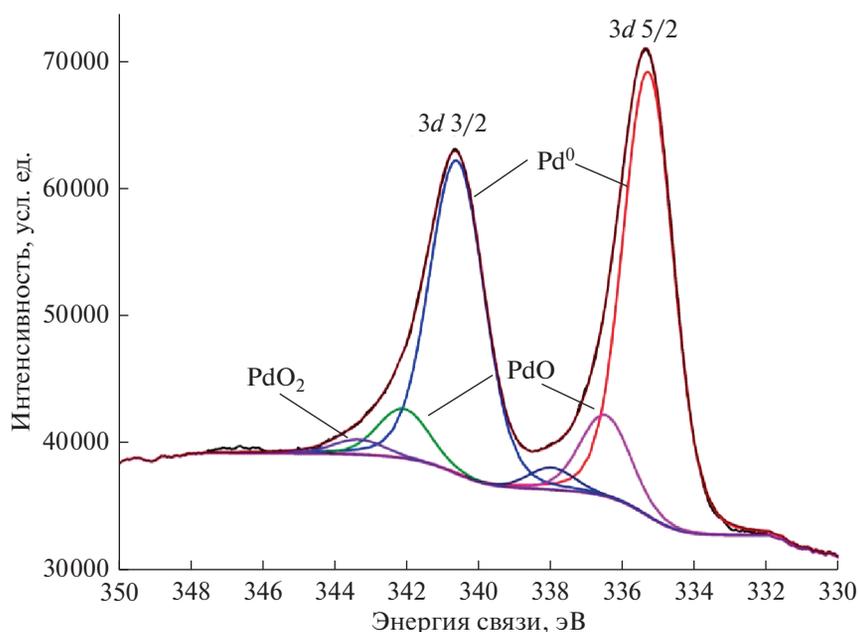


Рис. 2. РФЭ-спектры области Pd3d поверхности кластера Pd для катализатора состава 81 мас. % TiO_2 + 9 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd.

даемый в спектрах образца катализатора с карбонитридом титана, может быть отнесен к оксиду палладия(II), который, вероятно, образовался в процессе хранения образцов на воздухе. Пик с энергией связи 337.8 эВ относится к состоянию Pd^{4+} , например, в составе PdO_2 или к кластерам, локализованным на дефектах поверхности носителя [9, 10].

Результаты исследования каталитических свойств катализатора

На рис. 3 представлены результаты исследования каталитических свойств катализаторов следующего состава: катализатор 1—90 мас. % TiO_2 + 10 мас. % Pd и катализатор 2—81 мас. % TiO_2 + 9 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd. При снижении концентрации CO в испытательной камере

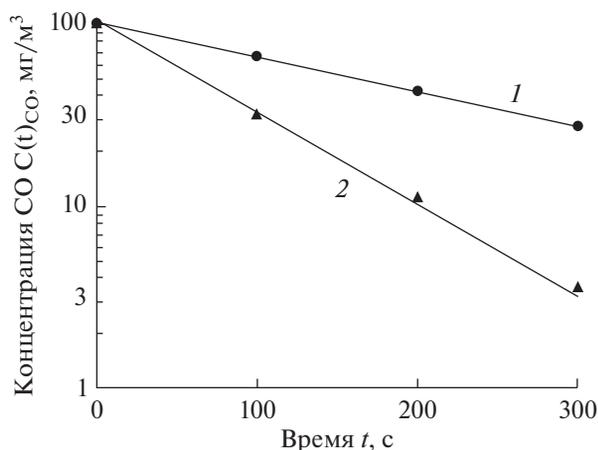


Рис. 3. Кинетика окисления СО на катализаторах 1 и 2 при $T = 295$ К и $RH = 30\%$.

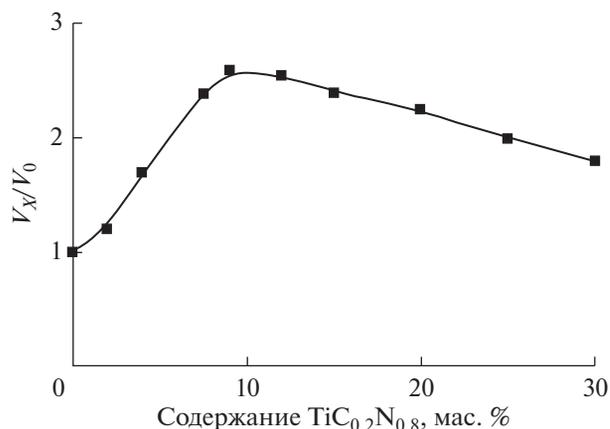


Рис. 4. Зависимость V_x/V_0 от содержания $TiC_{0.2}N_{0.8}$ в катализаторе при $T = 295$ К и $RH = 30\%$.

одновременно происходит возрастание концентрации CO_2 за счет необратимой реакции окисления СО кислородом воздуха ($CO + 1/2 O_2 = CO_2$) на поверхности катализатора.

Как видно из рис. 3 зависимость концентрации СО от времени в испытательной камере с катализатором описывается уравнением (1):

$$C_{CO}(t) = C_{CO}(0)e^{-kt}, \quad (1)$$

где $C_{CO}(t)$ – измеренное значение концентрации СО в испытательной камере, $C_{CO}(0)$ – значение концентрации СО в начальный (нулевой) момент времени, k – константа скорости реакции, t – время.

Для исследования влияния состава катализатора на каталитические свойства были синтезированы и испытаны десять образцов катализатора на основе карбонитрида титана и диоксида титана с массовым содержанием палладия 10%, а содержание карбонитрида титана варьировали от 0 до 30 мас. %. Масса Pd в каждом исследованном образце близка к 1.5 мг. Скорости реакции окисления СО для каждого образца определяли после обработки экспериментальных данных на основании уравнения (1). Затем определяли отношение скоростей реакции V_x/V_0 , где V_0 – скорость окисления СО при концентрации 100 мг/м³ для состава, содержащего 0 мас. % $TiC_{0.2}N_{0.8}$, а V_x – скорость окисления СО при концентрации 100 мг/м³ для катализатора содержащего x мас. % $TiC_{0.2}N_{0.8}$. На рис. 4 приведены результаты экспериментальных исследований.

Для определения адсорбционных свойств палладия в катализаторе 1 и катализаторе 2 проводили измерение поглощения СО катализатором из газовой фазы. Для этого образец с катализатором помещали в испытательную камеру объемом 50 см³ из нержавеющей стали, снабженную вход-

ным и выходным вентилями для подачи газовой смеси. Испытательную камеру продували сухим азотом со скоростью 50 см³/с в течение 100 с, а затем продували смесью СО и N₂ в течение 5 с со скоростью 50 см³/с. Затем закрывали входной и выходной вентилями и через 10 мин анализировали содержание объемной доли СО. Экспериментально установили, что в течение 10 мин устанавливается близкое к равновесному значению объемной доли СО в испытательной камере. Для анализа СО через 10 мин отбирали 3 см³ пробы из испытательной камеры, а затем впрыскивали пробу в измерительную камеру объемом 300 см³, заполненную воздухом. Объемную долю СО в измерительной камере анализировали сенсором СО марки NAP-505 (Nemoto). Количество адсорбированных поверхностью Pd молекул СО в расчете на единицу массы Pd в катализаторе можно вычислить по следующей формуле (2):

$$N_{CO} = (C_{ic} - C_{fc})V_0 N_A / 100m_{Pd}V_M, \quad (2)$$

где C_{ic} – начальная объемная доля СО в %, C_{fc} – конечная объемная доля СО в %, V_0 – объем испытательной камеры в дм³, N_A – число Авогадро, m_{Pd} – масса палладия в катализаторе в г, V_M – молярный объем газа в дм³. Массу катализатора подбирали так, чтобы обеспечить значение конечной концентрации в пределах от 0.45 до 0.55 от начальной объемной доли СО равной 1%. После обработки экспериментальных результатов было найдено, что отношение N_{CO} (Pd в катализаторе 1)/ N_{CO} (Pd в катализаторе 2) близко к 1.0 ± 0.15 . Измерения проведены при температуре 295 К и давлении газовой смеси в испытательной камере 101 кПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных результатов было найдено, что по адсорбционным свойствам палладия катализаторы близки. А из данных по кинетике окисления СО, представленных на рис. 3 и рис. 4 (в расчете на единицу массы Pd) найдено, что максимальная скорость окисления СО на палладии, нанесенном на диоксид титана с добавками карбонитрида титана, выше в 2.5 раза скорости реакции окисления СО на палладии, нанесенном на чистый диоксид титана. При этом увеличение скорости реакции окисления СО может быть связано со снижением энергии активации скорости реакции. Из уравнения Аррениуса следует, что при увеличении скорости реакции в 2.5 раза снижение энергии активации составит 2.2 ± 0.3 кДж/моль. Близкие результаты получены в статье [6] при исследовании добавок карбида кремния. При оптимальном содержании карбонитрида титана (8–10 мас. %) $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ выступает в качестве центра формирования кластеров палладия с низкой энергией активации в реакции окисления СО, а значит, максимальной скоростью реакции окисления. Предварительные испытания катализатора при фотокаталитическом окислении этилового спирта показали, что катализатор также эффективно окисляет этиловый спирт, поэтому катализатор перспективен также и для применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха бытового применения.

ВЫВОДЫ

На основе плазмохимического $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и TiO_2 синтезирован катализатор СО. В результате исследования скорости реакции окисления СО от содержания $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ при комнатной температуре найдено, что при содержании карбонитрида титана от 8 до 10 мас. % катализатор обладает максимальной скоростью реакции окисления СО. При малых концентрациях СО (менее 100 мг/м³) ско-

рость реакции окисления СО на разработанном катализаторе превышает в 2.5 раза скорость реакции на катализаторе на основе чистого TiO_2 , включающего кластеры палладия. Катализаторы перспективны для применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием АААА-А19-119061890019-5 и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mo J. et al.* // Atmospheric environment. 2009. V. 43. № 14. С. 2229.
2. *Paz Y.* // Appl. Catalysis B: Environmental. 2010. V. 99. № 3–4. С. 448.
3. *Kolarik B. et al.* // Building and Environment. 2010. V. 45. № 6. С. 1434.
4. *Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul' A.Ya.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. P. 63.
5. *Вершинин Н.Н., Балихин И.Л., Бакаев В.А., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. Т. 66. № 4. С. 648.
6. *Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 78.
7. *Вершинин Н.Н., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 400.
8. *Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н.* // Патент РФ на изобретение № 2348090 от 27.02.2009. Катализатор и способ его получения.
9. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // Applied Surface Science. 2016. Т. 367. С. 214.
10. *Yang F., Zhang B., Dong S., Wang C., Feng A., Fan, X., Li Y.* // J. Energy Chemistry. 2019. Т. 29. С. 72.

МИКРОПОРИСТОСТЬ ПОЛИНОРБОРНЕВ ПО ПОЗИТРОННЫМ И СОРБЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2021 г. В. П. Шантарович^{a, *}, В. Г. Бекешев^a, И. Б. Кевдина^a, М. В. Бермешев^b, А. И. Возняк^b

^aИсследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: shant@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

В работе на основе данных аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов (LTGS, CO₂) обсуждается вопрос о характере распределения микропор по размерам в ряде полинорборненов с различными замещающими группами в боковой цепи. Представления о локальной жесткости высокопроницаемых стеклообразных полимеров предполагают их микрогетерогенность. При этом вполне возможными представляются бимодальные по характеру распределения, хотя унимодальные случаи тоже нельзя исключить. Позитронные данные соответствуют этим представлениям и коррелируют с проницаемостью. В то же время, при сравнении позитронных и сорбционных данных по пористости найдены случаи расхождения, объясняемые либо ограниченной подвижностью атома позитрония, либо неточностью описания сорбционной кривой по теории функционала плотности (NLDFT) и методом Монте-Карло (GCMC).

Ключевые слова: позитрон, позитроний, микропоры, низкотемпературная сорбция газа, полимеры

DOI: 10.31857/S0023119321010113

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распределения по размерам нанопор в аморфных стеклообразных системах (мембранных полимерных материалах и сорбентах) представляет собой достаточно сложную задачу. Вместе с тем, этот вопрос принципиально важен, так как пористость в интервале размеров от долей до нескольких нанометров (микропоры—нижняя граница мезопор) определяет мембранные (проницаемость, селективность) и сорбционные (удельная поверхность) свойства материалов, пригодных для решения многих задач химии и экологии.

Метод изучения распределений аннигиляционного излучения позитронов по времени (PALS) весьма широко используется для подобных исследований [1–3]. Недавно показана эффективность сопоставления позитронных и сорбционных данных при изучении нанопор в полимерных материалах [4]. Исследовались как микропоры (ширины ниже 2 нм), так и мезопоры (ниже 50 нм), причем основное внимание было уделено исследованиям с низкотемпературной сорбцией азота и обработке экспериментальных данных по методам Хорвата—Кавазое (НК) [5] и Сайто—Фолей (SF) [6, 7] для микропор и по методу Барретт—Джойнер—Халенда (ВЖН) [8–10] для мезопор. В данной работе, как и в недавно опубликованной [11], основное внимание уделено микропорам, их

исследованию методом PALS и методом низкотемпературной сорбции CO₂, обработке изотерм сорбции с использованием теории функционала плотности (NLDFT) [6, 9] и Монте-Карло (GCMC) [6]. При этом впервые для одной группы аморфных полимерных стекол (полинорборнены), не содержащих в составе молекул электроотрицательных групп-ингибиторов образования позитрония (–NO₂, –Hal, =O), наблюдаются характеристики аннигиляционного излучения, соответствующие как случаям унимодального, так и бимодального распределения микропор по размерам.

ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе получены аннигиляционные и сорбционные характеристики ряда полинорборненов (табл. 1, 2). Замещенные полинорборнены весьма перспективны для создания газоразделительных мембранных материалов [12].

Общее представление об их структуре дает рис. 1, а более подробная информация содержится в [12] для AW-50, в [13, 14] для PVNB и в [15] для H-PVNB, O-PVNB, Cp-PVNB и S-PVNB.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аннигиляционный спектрометр времени жизни позитронов (PALS). Детали позитронных экспериментов и особенности методики описаны в лите-

Таблица 1. Проницаемость по кислороду $P(O_2)$, аннигиляционные характеристики и вычисленные по ним эффективные радиусы пор (R_3, R_4) полинорборненов, показанных на рис. 1

Полимер	$P(O_2)$, Баррер	τ_3 , нс	I_3 , %	R_3 , Å	τ_4 , нс	I_4 , %	R_4 , Å
PVNB	48.3	2.27 ± 0.18	15.48 ± 2.96	3.10	4.33 ± 0.14	24.92 ± 2.75	4.5
PENB	80	2.68 ± 0.11	23.77 ± 2.04	3.45	5.28 ± 0.25	14.51 ± 2.18	5.0
AW-38 (H-PVNB)	72	2.06 ± 0.15	11.88 ± 1.27	3.00	4.49 ± 0.12	18.64 ± 1.47	4.57
DZ-29 (Sp-PVNB)	70	2.08 ± 0.14	14.82 ± 1.61	3.00	4.32 ± 0.12	21.31 ± 1.82	4.5
AW-45 (S-PVNB)	1.3	2.23 ± 0.01	24.99 ± 0.15	3.10	–	–	–
AW-58 (O-PVNB)	7.6	2.38 ± 0.02	10.06 ± 0.09	3.20	–	–	–
AW-50 Octyl NB	16.8	2.64 ± 0.01	30.63 ± 0.14	3.45	–	–	–

Таблица 2. Характеристики микропор образцов AW-45 и PENB по сорбционным данным. V_t – полный объем адсорбированного газа при $P/P_0 = 0.0288$ (753 мм рт.ст.), V_{mic} , d , S – объем, диаметр и площадь микропор, рассчитанные по методам NLDFT и Монте-Карло. P_0 – давление насыщенных паров CO_2 при 273 К

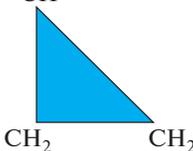
Образец	V_t , cm^3/g	Микропоры					
		NLDFT			MC		
		d , нм	V_{mic} , cm^3/g	S , m^2/g	d , нм	V_{mic} , cm^3/g	S , m^2/g
AW-45	5.9	0.55	0.018	52	0.60	0.025	62
		0.82			0.82		
PENB	14.9	0.55	0.066	173	0.60	0.071	174
		0.86			0.82		

ратуре [2–4]. Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC (USA) с радиоактивным источником позитронов ^{44}Ti , являющийся удобной альтернативой известному изотопу ^{22}Na , и буферным устройством ORTEC-TRUMP-PCI-2K. Преимущество титанового источника состояло в большей, по сравнению со случаем ^{22}Na , средней энергией рождающихся позитронов, что позволяло использовать более толстое герметизирующее покрытие источника. Разрешающая способность спектрометра (FWHM), полная ширина на полувысоте кривой мгновенных совпадений гамма-квантов от радиоактивного источника ^{60}Co , составляла 300 пс. Протяженность диапазона измерений времен жизни позитронов составляла 100 нс при цене одного канала 0.05 или 0.1 нс/канал. Суммарная по каналам статистика событий аннигиляции (совпадений ядерного и одного из аннигиляционных квантов) в одном эксперименте составляла 10^6 . Результат измерений (времена жизни в распределении событий аннигиляции и их интенсивности) определяли как средние по результатам нескольких экспериментов. Для математической обработки использовали известную программу RATFIT [3]. При этом четырехкомпонентное фитирование (две долгоживущие орто-позитрониевые компоненты τ_3, I_3 и τ_4, I_4), как и по программе LT 9.0, давало вполне удовлетворительное описание. Времена жизни орто-позитронии

в исследуемом веществе использовались для определения эффективного размера нанопор ($d_3 = 2R_3, d_4 = 2R_4$) [3]. Важно отметить, что в табл. 1 имеются случаи, когда удовлетворительное описание достигается при использовании трех компонент (одна орто-позитрониевая компонента τ_3, I_3). Это соответствует унимодальному распределению микропор по размерам.

Низкотемпературная сорбция паров CO_2 (LTGS).

Низкотемпературная сорбция паров газов широко используется для исследования пористости материалов, для получения распределения пор по размерам (PSD) [16, 18]. Традиционно PSD вычисляется из изотерм адсорбции (десорбции) азота (N_2) при температуре 77.4 К. Известно, однако, что при такой низкой температуре диффузия азота в микропоры крайне замедлена. При этом диффузионные ограничения могут влиять на адсорбцию в ультрамикропорах (ширины пор меньше 7 Å). Для пористых углей, например, содержащих широкий набор микропор, корректное исследование PSD может потребовать очень длительных измерений. Установлено, что такие трудности преодолимы путем исследований адсорбции CO_2 при 273.15 К (0°C) [16, 18]. Давление насыщенных паров CO_2 при нулевой температуре (P_0) очень высоко (26141 торр). Поэтому низкие относительные давления P/P_0 , необходимые для анализа микропор, достижимы при умеренных абсолют-

R:	
-CH=CH ₂	PVNB
=CH-CH ₃	PENB
-CH ₂ -CH ₃	AW-38
-CH	
	DZ-29
-CH ₂ -CH ₂ -S-COCH ₃	AW-45
=CH-O-CH ₂ -	AW-58
n-C ₈ H ₁₇	AW-50

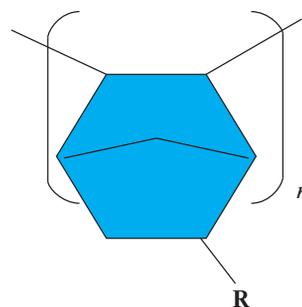


Рис. 1. Исследованные полинорборнены с различными заместителями R. Выделены два материала, исследованные обоими методами (позитронным и сорбционным).

ных значениях давления (1–760 торр). При этом молекулы CO₂ легче достигают микропор, чем N₂ при 77.4 К, хотя размеры молекул практически совпадают. Таким образом, измерения могут быть выполнены без повышенных требований к вакуумному оборудованию и за менее продолжительное время, чем в случае N₂. В наших измерениях использовалась установка NOVA Series 1200e Quantachrome (USA) с интервалом относительных давлений по азоту $P/P_0 = 0.005–0.999$. Интересно отметить, что при работе с азотом на пористых углях адсорбция в микропорах идет уже при $P/P_0 = 10^{-6}$ и составляет 20% от общего количества, в то время как при работе с CO₂ адсорбция начинается лишь при $P/P_0 = 10^{-4}$, что соответствует абсолютному давлению 1 торр [19, 20]. В наших экспериментах с CO₂ доступный диапазон значений P/P_0 составлял $3 \times 10^{-5}–3 \times 10^{-2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В табл. 1 приведены данные PALS τ_3 , I_3 и τ_4 , I_4 , вычисленные радиусы микропор R_3 , R_4 (в представлении поры в виде сферически симметричной потенциальной ямы) и значения проницаемости по кислороду $P(O_2)$ для исследованных нами полинорборненов (рис. 1). Исследования проводились в атмосфере азота, что исключало возможность взаимодействия (укорочение времени жизни) атома позитрония в поре кислородом воздуха. По времени жизни позитрония с использованием формулы Тао оценивался эффективный размер поры [1, 2]. На рис. 2а, 2б, 3а, 3б представлены также полученные нами распределения микропор по размерам (PSD), то есть вели-

чины объема пор V данной ширины d в единицах $[cm^3(nm\ g)^{-1}]$, для образцов поливинилнорборнена (S-PVNB) и полиэтиленнорборнена (PENB) соответственно. Здесь же показаны кривые кумулятивного свободного объема пор. Примечательно, что распределения бимодальные, и к распределению такого типа приводит использование двух методов обработки сорбционных данных NLDFT и Монте-Карло. В то же время, по позитронным данным имеются случаи, когда для удовлетворительного фитирования распадной кривой (“фит” на уровне 1.10) вторая позитрониевая компонента не требуется. Например, для полиоктилнорборнена две позитрониевые компоненты выглядят следующим образом: $\tau_3 = 2.48 \pm 0.05$ нс, $I_3 = 29.57 \pm 0.95\%$; $\tau_4 = 5.32 \pm 1.07$ нс, $I_4 = 1.94 \pm 1.06\%$, то есть интенсивность второй компоненты I_4 мала и ее неопределенность очень велика.

Таблица 2 характеризует микропоры по сорбционным данным. Для обсуждения важен полный объем микропор V_{mic} , оцениваемый из кумулятивных кривых, и форма этих кривых.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При описании сорбционных экспериментов отмечалось, что в настоящее время сорбция CO₂ представляет собой эффективный, а на установках с не слишком глубоким вакуумом ($P/P_0 > 10^{-5}$) – единственный, если не считать позитронного метода, способ исследования распределения микропор по размерам [16–20]. Однако опробован он в основном на пористых углях. Метод базируется на квантово-химических расчетах. Суть подхода заключается в построении теоретических изотерм сорбции для раз-

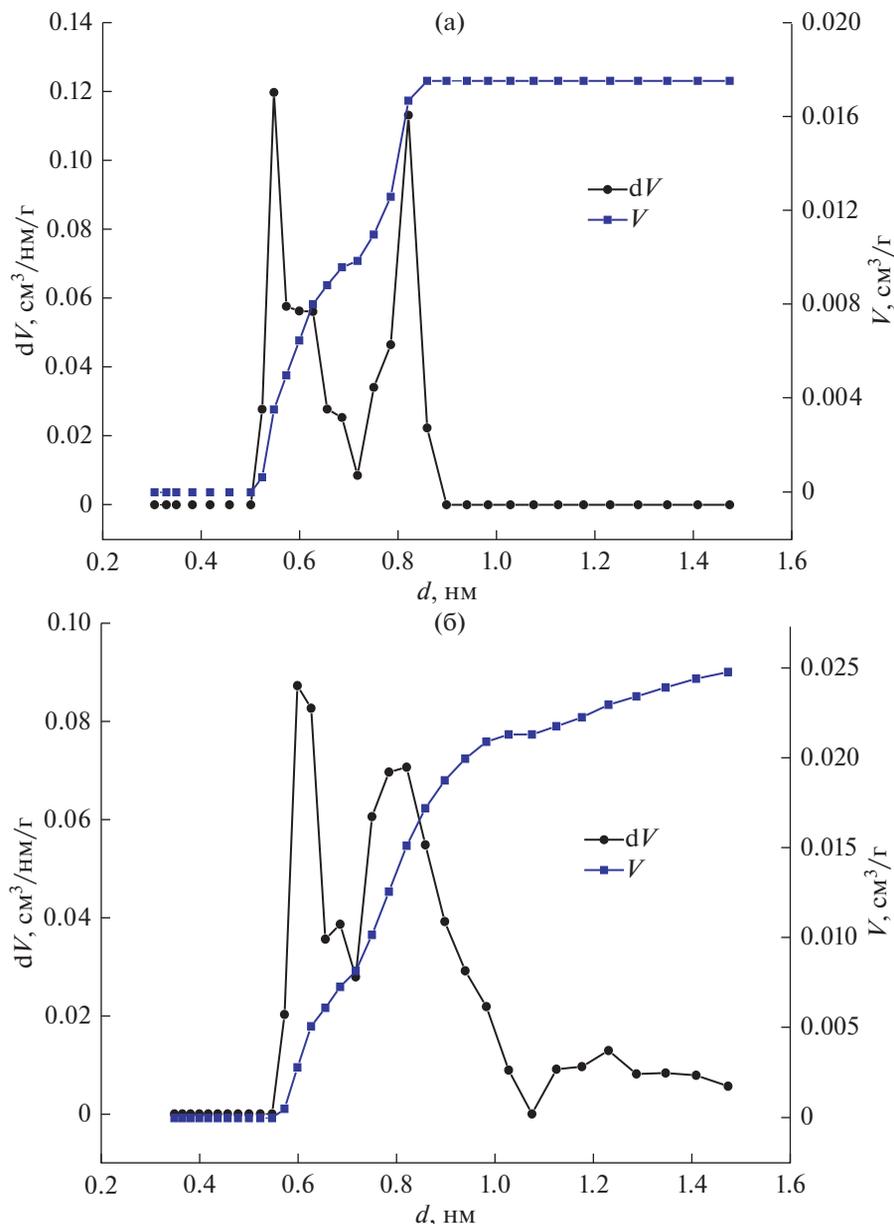


Рис. 2. (а) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по теории функционала плотности (NLDFT) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца поливинилнорборнена (S-PVNB или AW-45). (б) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по методу Монте-Карло (GCMC) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца поливинилнорборнена (S-PVNB или AW-45).

личных пар микропористый адсорбент–адсорбат. Расчеты проводятся с помощью методов GCMC или NLDFT. Оба метода используют фундаментальные молекулярные параметры, характеризующие взаимодействие газ–газ и газ–твердое тело в адсорбционной системе. Затем экспериментальные изотермы сорбции описывают набором теоретических изотерм, что позволяет получить распределение пор по размерам. Поскольку MC и DFT методы широко применялись для описания микро- и мезопористых углей, силикагелей и цеолитов, в программе обра-

ботки [6] уже заложена информация о таких системах как азот–углерод, аргон–углерод, азот–силикагель, аргон–силикагель, полученная этими методами. Однако применение к полимерным мембранным материалам описано, по нашим данным, лишь в работах Вебера [21] и Эльмехальми [22]. Примечательно, что для полимера с внутренней пористостью PIM-1 оба эти автора получили бимодальные по характеру распределения микропор по размерам, используя как GCMC, так и NLDFT методы. Такие же результаты получены нами в работе [11] и для некоторых образ-

цов в табл. 1. Наличие двух *орто*-позитрониевых компонент τ_3 и τ_4 (R_3 , R_4) в позитронных данных также говорит о выделенных значениях ширин микропор $d_3 = 2R_3$ и $d_4 = 2R_4$, то есть о сложном характере распределения микропор по размерам (табл. 1). Однозначность такого заключения обсуждалась ранее в ряде работ (см., например, [23–31]). На основании результатов обработки генерированных распределений времен жизни позитронов (позитрония) относительно аннигиляции по программам PATFIT, CONTIN, MELT, LT 9.0 анализировались трудности в разделении бимодального и широкого унимодального распределений. При этом молекулярное моделирование, например, для случая перфторированных полимеров AF1600 и AF2400 [30] давало асимметричные распределения, более близкие по форме к бимодальным. В то же время, моделирование применительно к ряду Si-замещенных аддиционных полинорборненов и политрициклононенов приводило к широкому распределению, более близким к унимодальным. В этих условиях получение мультимодальных распределений микропор из сорбционных экспериментов путем обработки MC и DFT методами представляет существенный интерес.

Возникает вопрос, откуда же в стеклообразной, аморфной матрице полимера может возникнуть мультимодальность? Для ответа на этот вопрос можно вспомнить представление о локальной жесткости полимерных цепей, развитое в ряде работ [32, 33]. Высказывалось предположение, что величина свободного объема в полимерах должна быть связана с жесткостью полимерных цепей. Хофманн с сотрудниками [30] опубликовали данные по молекулярному моделированию распределений PSD для полимера поли(триметилсил)-1-пропин (PTSP, $T_g > 290^\circ\text{C}$). Здесь жесткость связывается с присутствием в боковой цепи объемных силильных групп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Такую же роль играют группы $-\text{CF}_3$ в боковых цепях перфторированных полимеров (аморфных тефлонов). Жесткость полимерной структуры как причина больших свободных объемов и удельной поверхности упоминалась Баддом [33] применительно к полимеру с внутренней пористостью PIM-1. Как известно, в этом полимере мало единичных связей, относительно которых может осуществляться вращение фрагментов. Лишь через значительные интервалы в остове полимерной цепи имеются центры вращения (“спиро-центры”), представляющие собой тетрагональный атом углерода, принадлежащий двум кольцам. В результате в процессе синтеза полимера и преципитации из раствора получается жесткая напряженная структура, содержащая большой свободный объем (микропористая структура). О связи свободного объема с локальной жесткостью говорит также его корреляция с данными радиотермолюминесценции (РТЛ) [32].

Сверхсшитые полистиролы представляют собой другой класс полимерных материалов высо-

кой локальной жесткости и, следовательно, пористости [34, 35]. Они получались путем введения большого количества “мостиков” между сильно сольватированными цепями набухшего в растворе полистирола. Жесткая, напряженная структура получалась при высушивании набухшей системы. Причем достигалась удельная поверхность 1000–1800 м²/г, а удельный объем пор составлял 0.3–0.5 см³/г. В зависимости от сшивающего агента они получили обозначение LPSE, CPSX, CPSE [2, 34, 35].

Впервые количественно вопрос о локальной жесткости был рассмотрен на основании методов квантовой химии с использованием так называемых “констант силового поля” на примере уже упоминавшихся аморфных тефлонов AF1600 (температура стеклования $T_g = 160^\circ\text{C}$) и AF2400 ($T_g = 240^\circ\text{C}$) – сополимеров тетрафторэтилена (TFE) и перфтордиоксолана (PFD) [2].

Таким образом, в достаточно проницаемых стеклообразных полимерах следует ожидать мультимодальное распределение микропор по размерам. Именно это и наблюдается в табл. 1 по позитронным данным. Наиболее проницаемые материалы PVNB, PENB, H-PVNB имеют две *орто*-позитрониевые компоненты τ_3 , I_3 и τ_4 , I_4 , что говорит о бимодальном распределении микропор по размерам со средними ширинами микропор $d_3 \approx 0.6$ нм и $d_4 = 0.9–1.0$ нм. Примерно этим же значениям соответствуют ширины микропор по сорбционным данным. Проблема состоит, однако, в том, что для остальных (мало проницаемых) норборненов в табл. 1 распределения унимодальны (одна *орто*-позитрониевая компонента τ_3 , I_3), а сорбционные измерения приводят к бимодальным распределениям (например, рис. 2, 3). Это противоречие имеет два объяснения. Первое состоит просто в предположении, что описание сорбционной кривой в рамках теорий GCMC и MLDFТ набором стандартных изотерм [6] для мало проницаемых полимеров недостаточно корректно, что подлежит дальнейшей проверке. Второе объяснение состоит в том, что нелокализованный атом позитрония за время своей жизни до аннигиляции не успевает найти более крупные (более удаленные друг от друга) поры. Поэтому в этих случаях компонента более крупных пор позитронным методом не выявляется. Для конкретного описания будем характеризовать подвижность нелокализованного позитрония некоторым условным коэффициентом диффузии D_{Ps} , который связан с диффузионной длиной атома позитрония L_{Ps} соотношением

$$L_{Ps} = \sqrt{6D_{Ps}\tau_{Ps}}, \quad (1)$$

где τ_{Ps} обозначает время жизни до аннигиляции нелокализованного позитрония. Примем его равным времени жизни до аннигиляции свободных позитронов, оцениваемым как $\tau_f = 0.3 \times 10^{-9}$ с.

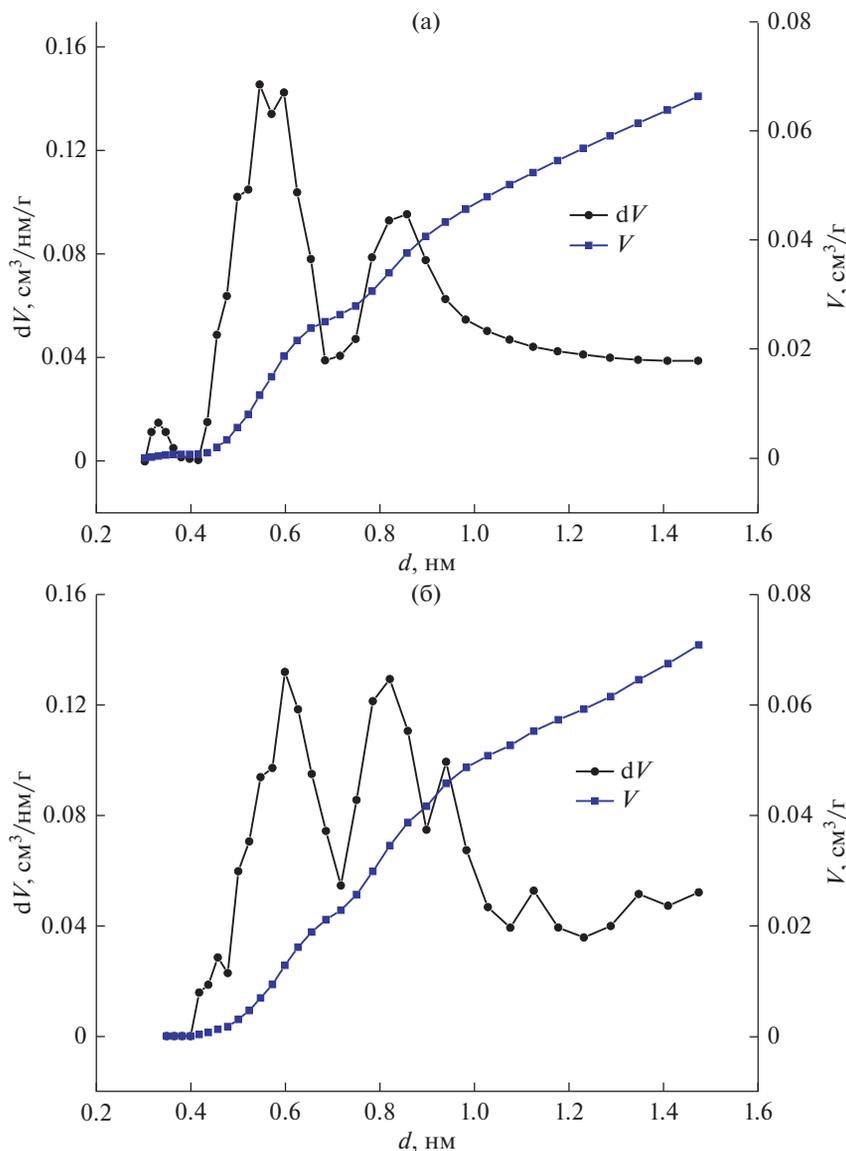


Рис. 3. (а) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по теории функционала плотности (NLDFT) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца полиэтилнорборнена (PENB). (б) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по методу Монте-Карло (GCMC) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца полиэтилнорборнена (PENB).

Величины суммарных свободных объемов, соответствующих отдельным компонентам бимодальных распределений (рис. 2, 3), можно оценить из кривых кумулятивного свободного объема V_{mic} (табл. 2) по перегибу кривой. Проиндексируем их по аналогии с позитрониевыми компонентами ($V_{\text{mic}} = V_3 + V_4$). Например, для AW-45 $V_3 = 0.010 \text{ cm}^3/\text{g}$, а $V_4 = 0.008 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Объемы одной поры (v_3, v_4) можно вычислить по соответствующим радиусам R_3, R_4 (табл. 1, рис. 2, 3). Тогда можно записать условие наблюдения одной *орто*-позитрониевой компоненты при наличии двух сорбционных пиков (бимодальное распределение): длина пробега нелокализованного позитрония

$$\sqrt[3]{v_3/(\rho V_3)} < L_{Ps} < \sqrt[3]{v_4/(\rho V_4)}. \quad (2)$$

То есть длина пути нелокализованного позитрония L_{Ps} должна быть больше расстояния между порами первой группы и меньше расстояния между порами второй группы. Если принять, что плотность вещества $\rho = 1 \text{ г см}^{-3}$, то для AW-45 это означает, что L_{Ps} , больше 2 и меньше 3 нм. Соответственно, согласно (1), $D_{Ps} = L_{Ps}^2/(6\tau_{Ps})$ в данном веществе находится в пределах $(0.3-0.6) \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, что не противоречит сделанным ранее оценкам [4, 32]. Таким образом, сделать окончательный вывод о причине обнаруженных расхождений данных двух методов о характере распределения микропор пока

нельзя. Необходимы дальнейшие эксперименты с использованием позитронных и сорбционных измерений.

ВЫВОДЫ

В работе исследована микропористость ряда полинорборненов в интервале размеров от нескольких Å до 2 нм. Методом аннигиляции позитронов выявлено существование бимодальных и унимодальных по характеру распределений, причем наличие компоненты пор большей ширины явно коррелирует с проницаемостью соответствующих мембран. Низкотемпературная сорбция CO₂ во всех случаях привела к бимодальным распределениям. Полученные расхождения могут быть связаны с особенностями использованных методов: ограниченным временем жизни нелокализованного позитрония и неточностью описания сорбционной кривой в рамках NLDFT и GCMC методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudel M., Krause J., Ratzke K., Faupel M., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Dlubek G. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 788.
2. Shantarovich V.P. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2008. V. 46. P. 2485.
3. Weber M.H. and Lynn K.G. Positron Porosimetry. In: *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. Eds. Jean Y.C., Mallon P.E., Schrader D.M. New Jersey—London—Singapore—Hong Kong: World Scientific 2003. P. 167—211.
4. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Ямпольский Ю.П., Бермешев М.В., Белов Н.А. // *Химия высоких энергий* 2018. Т. 52. № 4. С. 275.
5. Horwath G., Kawazoe R. // *J. Chemical Engineering of Japan*. 1983. V. 16. № 6. P. 373.
6. NOVWIN2 V. 2. 1. Operating Manual / Quantachrome Instruments. 2004.
7. Saito A., Foley H.C. // *AIChE J.* 1991. V. 37. № 3. P. 429.
8. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 373.
9. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. МГУ: Методическая разработка, 2011. С. 25.
10. Стародубов С.С., Нечаев И.В., Введенский А.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 296.
11. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Густов В.В., Белоусова Э.В., Кевдина И.Б., Новиков Ю.А. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. С. 276.
12. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 20. 1900206.
13. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampieva N.P., Vezo O.S., Karpov G.O., Bermeshev M.V., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Volkov V.V., Finkelshtein E.S. // *Polymer Science, Series C*. 2019. V. 61. № 1. P. 86—101.
14. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Griбанov P.S., Bermeshev M.V. // *ACS Catalysis* 2020. V. 10. № 3. P. 1663—1678.
15. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Ren X.-K. M. // *React. Funct. Polym.* 2020. 104513.
16. Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinozo F., Torregroza R. // *Langmuir*. 1987. V. 3. № 1. P. 76—81.
17. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubishevskaya-Zieba J., Gawdzik B., Charmas B. // *Applied Surface Science*. 2005. V. 252. P. 612.
18. Garcia-Martinez J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. In: *Characterization of Porous Solids*. V. Eds.: K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt. Elsevier. Amsterdam. 2000. P. 485—494.
19. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J. et al. // *Science*. 2011. V. 332. P. 1537.
20. Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V. // *Advanced Physical Adsorption Characteristics of Nanoporous Carbons*. In: *Novel Carbon Adsorbents*. Ed.: J.M.D. Tascon. Elsevier. Amsterdam. 2012. Ch. 4. P. 107—145.
21. Weber J., Najyng Du, Guiver M.D., // *Macromolecules* 2011. V. 44. P. 1763—1767.
22. Elmehalmey W.A., Azzam R.A., Hassan Y.S., Alkordi M.H., Madkour T.M. // *ACS OMEGA* 2018. V. 3. P. 2757.
23. Dlubek G., Eichler S. // *Phys. Stat. Sol. A*. 1998. V. 168. P. 333.
24. Zaleski R., Stefaniak W., Maciejewska M., Goworek J. // *J. Porous Matter*. 2009. V. 16. P. 91.
25. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.S. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. P. 1234.
26. Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2007. Т. 49. С. 1510.
27. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D., Yampolskii Yu., Shantarovich V. In: *Membrane Gas Separation*. Edited by Yurii Yampolskii and Benny Freeman. 2010. P. 29.
28. Dlubek G., Eichler S., Hubner Ch., Nagel Ch. // *Phys. Stat. Sol. A*. 1999. V. 174. P. 313.
29. Rudel M., Krause J., Ratzke K., Faupel F., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P. // *Macromolecules* 2008. V. 41. P. 788.
30. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lebret A., Heuchel M., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules* 2003. V. 36. P. 8528.
31. Mazo M., Balabaev N., Alentiev A., Yampolskii Yu. // *Macromolecules* 2018. V. 51. № 4. P. 1398.
32. Шантарович В.П., Густов В.В., Белоусова Э.В., Полякова А.В., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б. // *Хим. Физика*. 2014. Т. 33. № 7. С. 80.
33. Badd P.M., Msaib K.J., Tattershall C.S. et al. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 251. P. 263.
34. Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsurupa M.P. et al. // *Macromolecules* 2002. V. 35. P. 9723.
35. Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Krasil'nikova O.K. et al. // *J. Physics: Conference Series* 2015. V. 618. P. 92.
36. Shantarovich V.P., Novikov Yu.A., Suptel Z.K., Kevdina I.B., Khotimskii V.S., Yampolskii Yu.P. // *Rad. Phys. Chem.* 2000. V. 58. P. 513.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ДИНИТРИЛАЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР, БЛИЗКИХ К КОМНАТНОЙ

© 2021 г. А. И. Большаков^а, Д. А. Гордон^{а, *}, Н. С. Емельянова^{а, b}, Д. П. Кирюхин^{а, **}

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

^bМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: diliarag@gmail.com

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

Поступила в редакцию 18.07.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Исследованы кинетика и механизм полимеризации акриловой кислоты и метилакрилата, инициированной перекисью бензоила и динитриломазоизомазляной кислоты в интервале температур 20–40°C. При вакуумировании системы мономер + инициатор процесс полимеризации протекает без нагрева и других методов энергетического воздействия на систему. Выход полимера зависит от концентрации инициатора, температуры и времени термостатирования образцов. Методом ЭПР показано, что мономеры влияют на скорость распада инициатора на радикалы. Квантово-химическими расчетами определены структуры промежуточных комплексов, образующихся в системе акриловая кислота + динитрилазоизомазляной кислоты, посчитаны энергии активации протекающих процессов.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, акриловые мономеры, инициаторы, квантовая химия

DOI: 10.31857/S0023119321010058

ВВЕДЕНИЕ

Особенность инициаторов распадаться на радикалы при 60–80°C давно известна и широко применяется для инициирования радикальных процессов, в том числе и полимеризации [1–4]. Однако в работе [5] было обнаружено эффективное образование полимера без нагрева или какого-либо иного энергетического воздействия на систему мономер + инициатор. Выход полимера после термостатирования при 23°C в течение 24 ч для большинства исследованных систем достигал 85–90%. Методом ЭПР было показано, что процесс полимеризации радикальный и что мономеры влияют на скорость распада инициатора на радикалы. Исследование оптических спектров (UV, VIS, IR спектроскопия) и квантовохимические расчеты для системы акриловая кислота (АК) + + перекись бензоила (ПБ) показали, что мономер способствует распаду инициатора путем образования между молекулами мономера и инициатора комплексов. В этих комплексах связи, по которым происходит распад инициатора на радикалы, ослабляются. При удалении ингибиторов радика-

лов, в том числе растворенного в образцах кислорода воздуха, протекает эффективная радикальная полимеризация при комнатной температуре, инициированная радикалами распада инициатора. Было обнаружено, что эффективность реакции резко падает для таких мономеров, как стирол (30%), нонилакрилат (20%), акрилонитрил (50%). В данной работе и в работе [5] и было обнаружено образование полимера (~90%) при введении акриламида в глицерин, содержащий перекисные соединения, образовавшиеся при его хранении, которые играли роль инициатора полимеризации [6, 7]. Однако кинетические особенности такой полимеризации были мало изучены.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетики полимеризации АК и МА в присутствии ПБ и динитрилазоизомазляной кислоты (ДАК) в режиме термостатирования в интервале температур 20–40°C и концентрации инициаторов 0.001–0.3 мол. %.

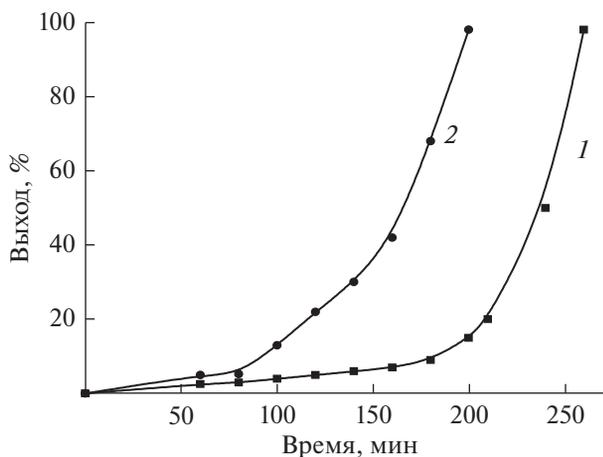


Рис. 1. Зависимость выхода (%) от времени (мин) термостатирования при 20°C раствора АК + ПБ: 1 – 0.01 мол. % ПБ; 2 – 0.015 мол. % ПБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры акриловую кислоту ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, $T_{\text{пл}} = 13^\circ\text{C}$) и метилакрилат ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$, $T_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$) очищали вакуумной перегонкой, отбирая фракции по температуре кипения чистых веществ. ПБ и ДАК трижды перекристаллизовывали из их растворов в метаноле. Растворы ПБ и ДАК в мономерах готовили при комнатной температуре. Полученные растворы вакуумировали ($p = 0.3$ Па), далее ампулу запаивали и помещали в термостат. После выдерживания образца при определенной температуре ампулу вскрывали, на вакуумной установке удаляли непрореагировавший мономер при 10°C (во избежание дополнительного образования полимера) и гравиметрически определяли выход полимера. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре BrukerALPHA, не требующем приготовления образцов в специальных кюветках, при 300 К, в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР спектрометре БрукерElexsys П Е 500. Растворы помещали в супрасиловую ампулу с внутренним диаметром 3 мм, длина образца ~ 25 мм. Число парамагнитных центров в образцах и g -фактор определяли с помощью пакета программ Херг. Для проверки правильности этих процедур использовали образец $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с известной навеской и образец ДФПГ с g -фактором 2.0036. Процедура определения числа парамагнитных центров, используемая в пакете программ Херг, включает двойное интегрирование спектра.

Квантовохимические расчеты проводились по программе Gaussian 09 версия D [8] с помощью локального функционала B3LYP и базисного набора 6-311++G**. Расчет частот в оптимизированных геометриях исходных и конечных продуктов показал отсутствие мнимых частот, поэтому все опти-

мизированные геометрии соответствуют минимумам энергии. Для всех полученных переходных состояний расчет частот показал наличие одной мнимой частоты. Для установления истинности переходных состояний были проведены IRC расчеты. Для анализа волновой функции методами QTAIM использовался программный пакет AIMAll (Version 15.05.18) [9]. Расчеты волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности выполнены в тех же приближениях, что и оптимизация геометрии, B3LYP/6-311++G**. Для вычисления энергии слабых взаимодействий из топологического анализа критических точек связи была использована формула Эспинозы–Лекомпте [10]

$$E_{\text{A-B}} \approx 1/2 v_e(r), \quad (1)$$

где $E_{\text{A-B}}$ – энергия связи, $v_e(r)$ – плотности потенциальной энергии в критической точке этой связи.

Теоретические ИК спектры моделировались также из расчета частот с помощью программы ChemCraft [11]. Масштабирующий множитель k для метода B3LYP/6-311++G** вычислялся из сравнения теоретического и экспериментального спектров [5] акриловой кислоты и составил 0.944.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

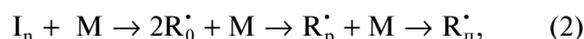
На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от времени термостатирования АК при 20°C в присутствии 0.01 и 0.015 мол. % ПБ. Выход полимера на начальной стадии медленно возрастает со скоростью 0.01 и $0.075\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при содержании ПБ 0.01 и 0.015 мол. % соответственно. После накопления более 10% полимера скорость полимеризации возрастает вплоть до полного превращения мономера в полимер. Аналогичная зависимость наблюдалась для растворов ПБ в МА при 20°C . С увеличением концентрации ПБ кривые зависимости выхода полимера от длительности термостатирования сохраняют свой вид, смещаясь в область меньшего времени термостатирования (рис. 2).

При концентрации ПБ 0.03 мол. % реакция переходит сразу же в режим быстрого роста полимерных цепей ($\sim 5\% \cdot \text{мин}^{-1}$). Схожие результаты были получены и для раствора ДАК в АК. Однако для получения предельного выхода полимера при той же концентрации, как в случае ПБ, требуется более длительное время термостатирования (рис. 2, кривые 3, 6). Это связано, по-видимому, с различной скоростью распада ПБ и ДАК при одинаковой температуре. Следовательно, термостабильность инициатора в его растворе в мономере оказывает заметное влияние на инициирование полимеризации.

При концентрации ПБ ~ 0.001 мол. % предельный выход полимера $\sim 10\%$ достигается в течение

40 мин и остается постоянным в течение 24 ч термостатирования. Наиболее вероятно, что за пределами выхода полимера при столь малом расходе мономера связано с полным распадом инициатора за 40 мин. Эти данные позволяют оценить скорость распада инициатора ($\sim 10^{15}$ молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$) и скорость роста полимерных цепей по начальному участку кривой накопления полимера ($\sim 10^{17}$ молекул $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$). Из полученных результатов следует, что длина полимерной цепи составляет $\sim 10^2$, следовательно, молекулярная масса полимера на начальной стадии роста цепи $\sim 10^4$. Определить молекулярную массу другими методами не представляется возможным, поскольку уже на ранней стадии полимеризации в системе образуется нерастворимый, сшитый полимер. При более высокой концентрации ПБ (более 0.01 мол. %), в условиях быстрого роста полимерных цепей, выход полимера составляет ~ 95 – 98% .

Ускорение процесса и столь высокий выход полимера связаны, по-видимому, со стабилизацией активных центров роста цепи по ходу полимеризации из-за сшивания полимерных молекул и формирования сетчатой структуры. Радикальный характер полимеризации АК и МА в присутствии ПБ и ДАК доказан методом ЭПР. Полимеры, полученные на начальной стадии и после завершения процесса полимеризации, нерастворимы и сильно набухают в растворителях. Остановка процесса полимеризации происходит практически при полном расходе мономера (95–98%). При этом не происходит полной гибели активных радикалов роста цепи (R_p) или полного расходования инициатора (I_n) в реакции образования полимера, поскольку дополнительное введение мономера в систему после завершения полимеризации приводит к возобновлению реакции (1), что, возможно, связано с “омега-полимеризацией”, наблюдавшейся ранее [12]



где $R_{пн}^{\cdot}$ – застabilизированный полимерный радикал, R_0^{\cdot} – радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора, R_p^{\cdot} – растущий макрорадикал. Таким образом, полученный продукт полимеризации содержит в своем составе радикалы ($R_{пн}^{\cdot}$), стабилизированные сетчатой структурой полимера. Эти радикалы наряду с радикалами R_0^{\cdot} , образующимися при распаде остаточного инициатора, продолжают полимеризацию при дополнительном введении мономера.

Данные результаты позволяют предположить, что полученные полимеры, содержащие остаточный инициатор и радикалы полимерных цепей ($R_{пн}^{\cdot}$), могут быть использованы в качестве иници-

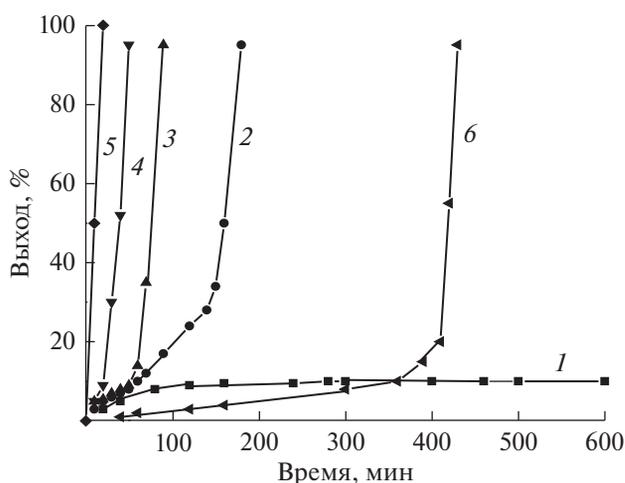
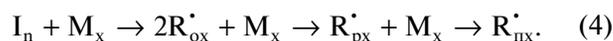


Рис. 2. Зависимость выхода полимера (%) от времени (мин) термостатирования при 20°C раствора АК + ПБ: 0.001 мол. % ПБ – 1; 0.01 мол. % ПБ – 2; 0.015 мол. % ПБ – 3; 0.02 мол. % ПБ – 4; 0.03 мол. % ПБ – 5 и раствора АК + 0.015 мол. % ДАК – 6.

аторов для синтеза сшитых привитых блок-сополимеров при добавлении в систему другого мономера (M_x). Схема прививки другого мономера может быть представлена следующим образом:



Передача цепи и рекомбинация ($R_{пнх}^{\cdot} + R_{пнх}^{\cdot}$) привитых полимерных радикалов, по-видимому, приводит к образованию сетчатой структуры блок-сополимера [1]. Добавленный мономер практически полностью расходуется в прививочной “омега-полимеризации”. Основную роль в иницировании “омега-полимеризации” следует отводить радикалам $R_{пн}^{\cdot}$, стабилизированным сетчатой структурой полимера, поскольку за время реакции инициатор практически полностью расходуется в образовании первичного полимера.

Ускорение полимеризации АК, связанное со стабилизацией макрорадикалов роста цепи, происходит при накоплении в системе $\sim 20\%$ полимера (рис. 3, кривая 1). В случае МА образующийся полимер растворим в собственном мономере, и при полимеризации получается раствор, вязкость которого повышается по ходу процесса. В таком растворе макрорадикалы более подвижны, чем в твердой матрице полимера АК и поэтому ускорение полимеризации, связанное со стабилизацией из-за гель-эффекта растущего макрорадикала R_p^{\cdot} , наблюдается при большем выходе ($\sim 60\%$) полимера (рис. 3, кривая 2) и для завершения процесса требуется более длительное время термостатирования. На начальной стадии полимеризации, как

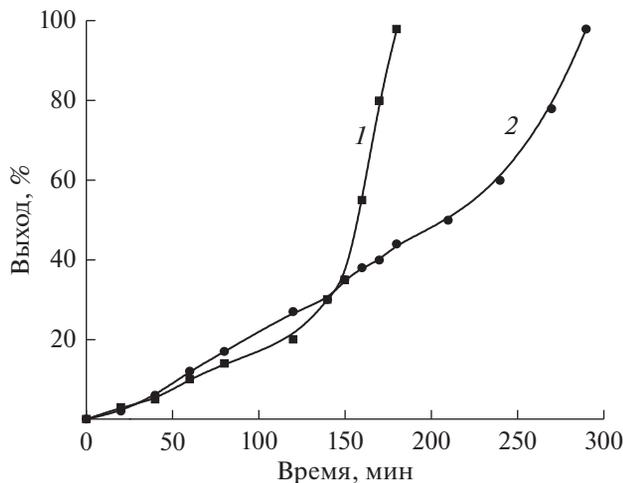


Рис. 3. Зависимость выхода полимера (%) от времени (мин) термостатирования при 20°C раствора АК + 0.01 мол. % ПБ – 1 и МА + 0.01 мол. % ПБ – 2.

видно на кривых рис. 3 (кривые 1, 2), скорости полимеризации различаются незначительно. Это свидетельствует о практически одинаковой скорости распада ПБ как в АК, так и МА, а также активности мономеров в реакции присоединения к растущим макрорадикалам полимерной цепи. Длительное термостатирование (~20 ч) образцов МА и АК с ПБ при температурах ниже 20°C не приводило к образованию полимера. Активность МА и АК в данном случае не является препятствием для образования полимера, поскольку полимеризацию этих мономеров наблюдали ранее [13–15] при более низкой температуре (–163°C). Следовательно, распад ПБ происходит при температурах выше 20°C, при которых и наблюдается образование полимера.

На рис. 4 представлена зависимость выхода полимера от температуры для растворов ПБ (концентрация 0.01 мол. %) в АК и МА при времени термостатирования 40 мин. Зарождение полимерных цепей как для АК, так МА, связанное с распадом ПБ, происходит при ~20°C. С повышением температуры выход (и скорость полимеризации) возрастают пропорционально повышению температуры и остаются постоянными до полного превращения мономера в полимер. Разница (примерно в 2 раза) в скоростях образования полимера связана, по-видимому, с различием температурных зависимостей констант роста полимерных цепей МА и АК.

Активность мономера, как отмечалось, не является препятствием в реакции роста полимерных цепей. Несмотря на низкую скорость реакции на начальной стадии, связанную с медленным распадом инициатора, в дальнейшем происходит изменение реакционной среды и ускорение полимеризации. Как уже отмечалось, это явление наблю-

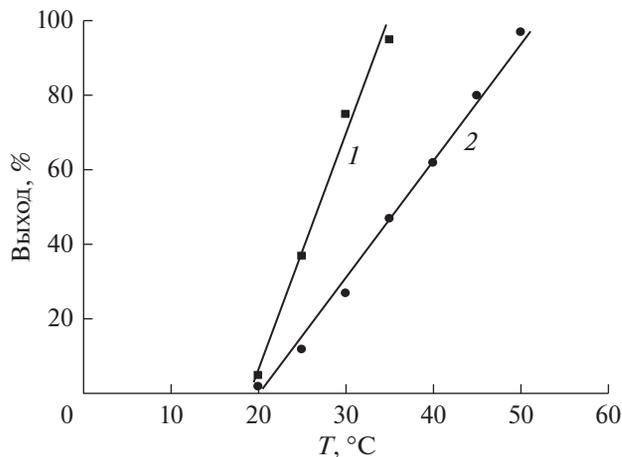


Рис. 4. Изменение выхода полимера (%) от температуры (T , °C) растворов АК (1) и МА (2) с перекисью бензоила (0.01 мол. %) при постоянном времени термостатирования 40 мин.

дали ранее [12] и это явление получило название “омега-полимеризация.”

Период полураспада ПБ при 20°C составляет ~1000 ч [12] что, в принципе, не должно приводить к столь быстрому началу процесса и столь быстрому накоплению полимера (~98%), например, как в случае системы АК+ПБ. Реакция проходит взрывным образом с высоким выходом во время приготовления (вакуумирования) образца. Это означает, что есть процесс, ускоряющий распад инициатора на радикалы. Методом ЭПР мы показали [5], что ускорение процесса распада связано с взаимодействием инициатора с мономером. В раствор ПБ в хлористом метиле ХМ вводили нитроксильный радикал в качестве парамагнитного зонда ПМЗ. За длительное время хранения этой системы изменения концентрации нитроксильных радикалов не наблюдалось. При добавлении мономера в эту систему концентрация нитроксильных радикалов быстро падает до полного исчезновения за счет рекомбинации с радикалами распада ПБ, при этом полимер не образуется. Последнее означает, что реакция рекомбинации радикалов распада с нитроксильным радикалом идет быстрее, чем реакция иницирования полимеризации, а именно реакции присоединения мономера к радикалу распада. Этот эксперимент говорит о том, что мономер способствует распаду ПБ на радикалы. Об этом же говорит эксперимент, из которого следует, что не все мономеры одинаково эффективно полимеризуются в этих условиях. В работе [5] нами обнаружено, что при полимеризации стирола выход полимера составил 30%, метилакрилата 20%, акрилонитрила 53%. Анализ литературных данных показал, что наиболее естественно связать это влияние с образованием комплексов между мономером и инициатором, в ко-

торых ослабляются связи, по которым осуществляется распад инициатора на радикалы. Авторы [16, 17] методами электронной, ИК, ЯМР спектроскопии и квантовохимических расчетов показали образование комплексов между инициатором ПБ и мономерами акрилонитрилом и малеиновым ангидридом. Установлена их меньшая термостабильность и возможность использования в реакциях синтеза различных соединений. В химии свободных радикалов существует направление исследования радикалообразующих процессов, не требующих для получения радикалов внешнего энергетического воздействия [18, 19]. Разрыв связей происходит за счет перераспределения внутренней энергии системы при образовании комплексов.

В работе [5] квантово-химическими расчетами мы показали, что в растворе ПБ в АК образуются комплексы существенно легче распадающиеся на радикалы, чем ПБ. В данной работе мы провели квантовохимические расчеты для системы ДАК + АК, в которой образование таких комплексов также возможно. Это будет происходить за счет атомов водорода мономера и инициатора и за счет С=О группы мономера или С≡N-группы ДАК. В табл. 1 представлены молекулярные графы оптимизированных геометрий возможных молекулярных комплексов **1, 2, 3, 4, 5**, энергии их образования из молекул мономера и инициатора и энергии межмолекулярных связей, вычисленные из метода QTAIM по формуле Эспинозы–Лекомпте.

Как видно из табл. 1, энергия всех этих связей лежит в пределах от 1 до 2 ккал/моль. Исключение составляет необычно прочная, 6.43 ккал/моль межмолекулярная связь, образованная за счет С≡N-группы ДАК и водорода карбоксильной группы. Как видно, в данном случае, как и в системе АК + ПБ, могут образовываться комплексы типа М...А и М...А...М, то есть с одной и с двумя молекулами мономера, причем молекула мономера образует от одной до трех межмолекулярных связей. Такие процессы происходят с выигрышем энергии, и чем прочнее образующиеся связи, тем выгоднее образование комплекса. (табл. 1) Самым энергетически выгодным является комплекс **5**, в котором имеются две связи С≡N...Н–С. При его образовании выделяется вдвое больше энергии, чем для комплекса **4**, в котором мономер образует с инициатором три межмолекулярные связи.

Образование молекулярных комплексов в системе мономер-инициатор должно вызывать изменения в ИК спектрах – смещение характеристических полос. Будут смещаться полосы поглощения, отвечающие за колебания связей, которые состоят из атомов, участвующих в образовании межмолекулярных связей.

В табл. 2 приводятся данные ИК спектроскопии исходного мономера (АК) и системы мономер-инициатор, рассматриваются те полосы, которые смещаются в спектре смеси по отношению их положения в спектре мономера. Отнесение полос находится в хорошем согласии с отношением, приведенным в литературе [20]. В табл. 2 приведены также расчетные данные этих полос для АК и образующегося в системе комплекса **5**, как наиболее вероятного молекулярного комплекса, образующегося в смеси АК + ДАК. Как можно видеть из таблицы, расчетные и экспериментальные данные неплохо согласуются между собой.

Все самые значительные смещения полос колебаний наблюдаются для молекулы мономера, как в эксперименте, так и в квантовохимических расчетах. Основному смещению подвергаются полосы, отвечающие за деформационные плоскостные колебания С(О)ОН-группы (табл. 2). Наличие этих сдвигов связано напрямую с образованием сильной межмолекулярной связи с участием водорода СООН-группы (рис. 5). Таким образом, это служит подтверждением образования в системе мономер-инициатор молекулярного комплекса, имеющего строение теоретически предсказанного комплекса **5**. То, что расчетное смещение в некоторых случаях несколько больше, связано с тем, что квантовохимические вычисления проводятся для изолированной молекулы.

Таким образом, полагая, что на первой стадии в смеси мономера и инициатора образуется молекулярный комплекс **5**, мы можем предложить следующий энергетический профиль реакции полимеризации, включающий в себя иницирование, зарождение и рост цепи (схема 1). На первой стадии происходит координация мономера и инициатора за счет водородных связей с образованием молекулярного комплекса. Эта реакция, как было сказано выше, идет с выделением энергии. Далее происходит распад данного комплекса с выделением молекулы азота, то есть по тому же механизму, что и для ДАК. Однако согласно квантовохимическим расчетам, энергетический барьер данной реакции понижается на 3 ккал/моль при образовании молекулярного комплекса. Энергия активации реакции распада ДАК составляет 25.25 ккал/моль, тогда как для молекулярного комплекса **5** она равна 22.50 ккал/моль. В целом данный процесс эндотермический и в результате образуется радикал, также представляющий молекулярный комплекс. Он трансформируется через переходное состояние TS2 (схема 1), и таким образом происходит процесс иницирования цепи. Данный шаг идет с не очень значительным энергетическим барьером и является почти термонейтральным. Рост цепи протекает уже со значительным выделением энергии и энергия активации составляет всего 8.17 ккал/моль.

Таблица 1. Энергии образования комплексов из молекул мономера и инициатора и энергии межмолекулярных связей

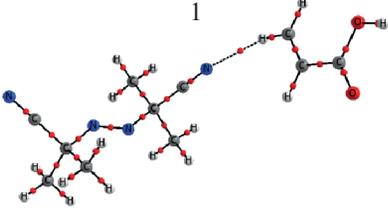
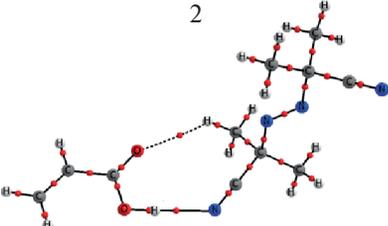
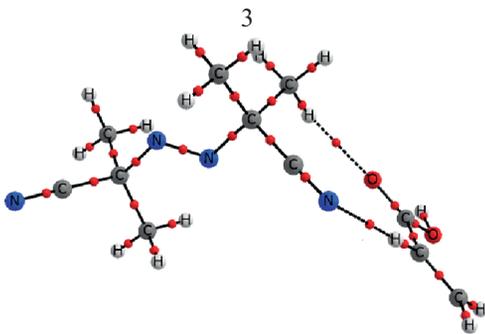
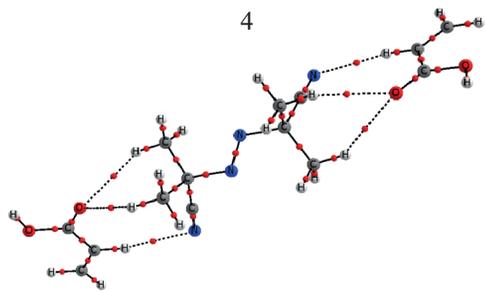
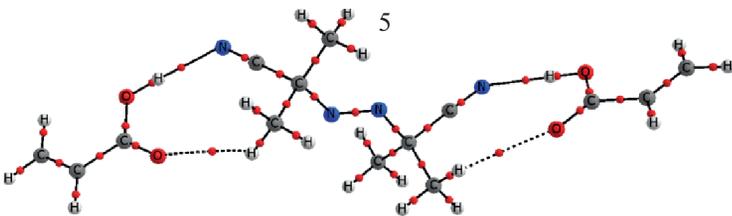
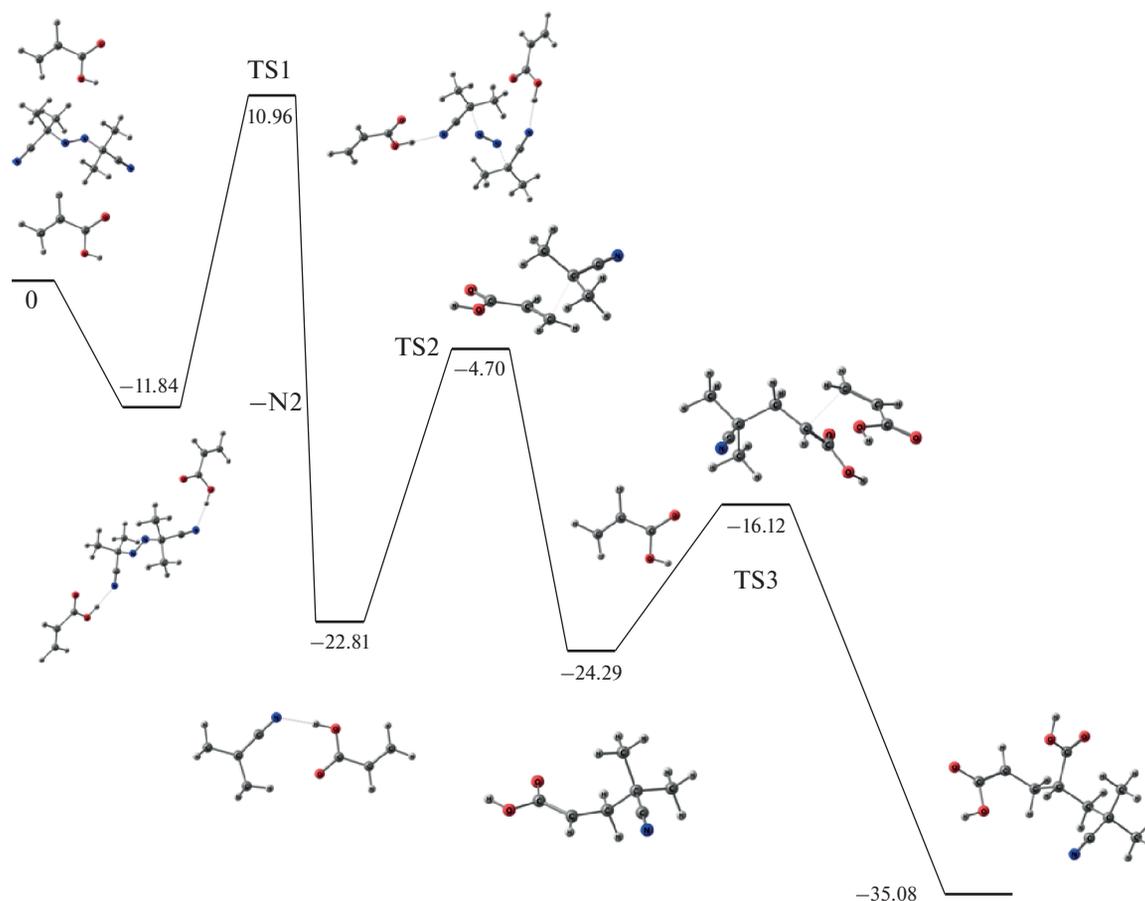
Молекулярные графы образующихся комплексов	Энергия образования комплекса (B3LYP/6-311++G**) (ккал/моль)	Энергия межмолекулярных связей из метода QTAIM (ккал/моль)	
		N...H	O...H
<p>1</p> 	1.40	1.44	
<p>2</p> 	5.97	6.43	1.29
<p>3</p> 	2.55	1.22	1.95
<p>4</p> 	6.01	1.35	1.16 1.48
<p>5</p> 	11.84	6.43	1.19

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения положения полос в ИК-спектрах АК

№	АК	Система мономер-инициатор	$\Delta\nu/\text{см}^{-1}$ экспериментальный	АК	Комплекс 5	$\Delta\nu/\text{см}^{-1}$ теоретический	Отнесение полос
	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{эксп}}$		$\nu_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{теор}}$		
1	1046	1049	3	1032	1047	15	OC-(OH) + C-H
2	1187	1200	13	1204	1250	46	OC-(OH)
3	1358	1385	27	1354	1382	28	OC-(OH)
4	3057	3062	5	3044	3047	3	CH ₂ =CH _{st}

**Схема 1.** Энергетический профиль реакции зарождения и роста цепи.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика полимеризации акриловой кислоты и метилакрилата в интервале температур 20–40°C в присутствии вещественных инициаторов – перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. Реакция проводилась в вакууме при постоянной температуре в режиме термостатирования. На начальной стадии процесса скорость полимеризации мала. По мере накопления полимера происходит сшивание мак-

ромолекул и образование сетчатой структуры, что приводит к стабилизации радикалов роста цепи, т.е. увеличению скорости полимеризации. Таким образом, ускорение процесса полимеризации связано с “омега-полимеризацией”. Выход полимера достигает 95–98%. Стабилизированные макро-радикалы растущих полимерных цепей вместе с остатками вещественного инициатора способны инициировать полимеризацию вновь добавленных мономеров, т.е. могут быть использованы для

синтеза привитых сшитых блок сополимеров. С помощью ЭПР, ИК спектроскопии и квантово-химического моделирования показано, что мономер способствует распаду инициатора в системе ДАК + АК, образуя с ним молекулярные комплексы, распадающиеся на радикалы. Предложен энергетический профиль реакции с учетом стадии образования комплексов. Процесс ингибируется кислородом.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам государственного задания № 0089-2019-0011, № гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8 и № 0089-2019-0008, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4. Авторы выражают благодарность Т.Н. Рудневой за регистрацию ИК спектров, А.В. Куликова за ЭПР исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
2. Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 656.
3. Froese R., Keaton R., Ewart S., Spencer L., Pearson D., Busch M., Bauer C. // Polymer Engineering and Science. 2018. V. 59. P. 52.
4. Генералова А.Н., Ашарчук И.М., Зубов В.П. // Изв. АН, Сер. хим. 2018. Т. 10. С. 1759.
5. Большаков А.И., Гордон Д.А., Емельянова Н.С., Кузина С.И., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 354.
6. Bol'shakov A.I., Kiryukhin D.P. // Polym. Sci. Ser. A. 2007. V. 49. P. 975.
7. Bol'shakov A.I., Kuzina S.I., Kiryukhin D.P. // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. P. 1045.
8. Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., J. Peralta E. Jr., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. // Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2013.
9. AIMAll (Version 15.05.18), Todd A. Keith // TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com).
10. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
11. <https://www.chemcraft.ro>
12. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Издательство иностранной литературы, 1960.
13. Barkalov I., Bolshakov A., Mikhaylov A. // European Polymer J. 1981. V. 17. P. 773.
14. Гордон Д.А., Эстрина Г.А., Большаков А.И., Михайлов А.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 138.
15. Гордон Д.А., Кичигина Г.А., Эстрина Г.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 71.
16. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. Донецк: Норд Компьютер. 2003. С. 296.
17. Зайцев В.В., Тюрина Т.Г. Химия. Раздел 1. 2008. С. 70.
18. Кузина С.И., Демидов С.В., Денисов Н.Н., Михайлов А.И. // Изв. АН, Сер. хим. 1999. Т. 2. С. 335.
19. Gordon D.A., Mikhaylov A.I. // e-Polymer. 2015. V. 6. P. 385.
20. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.

ЭНЕРГИЯ НИЗШЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ЦИТОЗИНА
В РАСТВОРЕ ВОДЫ© 2021 г. С. Н. Цеплина^а, *, Е. Е. Цеплин^а^аИнститут физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*E-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

DOI: 10.31857/S0023119321010137

Свойства цитозина, как структурного элемента нуклеотидов, продолжают привлекать к себе повышенное научное внимание [1–3]. Сравнительно недавно были определены вертикальные энергии двух низших триплетных состояний цитозина в газовой фазе – 3.50 и 4.25 эВ методом потери электронной энергии [3]. В этой же работе [3] был также проведен анализ величин синглет-триплетного расщепления для вертикальных и адиабатических переходов, но экспериментальные значения адиабатических переходов в триплетные состояния были не известны. Кроме этого наличие вокруг молекулы среды может существенно изменить энергии электронных переходов [4], поэтому экспериментальное определение энергий триплетных переходов цитозина в естественной (водной) среде является важным для многих дальнейших исследований.

Наличие в структуре молекулы карбонильной группы, наряду с тяжелыми атомами, увеличивает спин-орбитальное взаимодействие [5, 6], что в ряде случаев позволяет наблюдать в спектрах поглощения таких соединений полосы, соответствующие запрещенным синглет-триплетным переходам [7, 8]. Молекула цитозина в своей структуре содержит карбонильную группу, что позволяет предположить о возможности обнаружения в ее спектре полос синглет-триплетного поглощения и определить их энергии.

В работе был записан спектр оптического поглощения цитозина (Aldrich, 99%) в растворе нейтральной воды на спектрофотометре Shimadzu UV-2401. Расчет электронного спектра цитозина был выполнен методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) для 80 возбужденных состояний с использованием модели поляризуемого континуума (PCM) после предварительной оптимизации геометрии молекулы методом PCM B3LYP/6-311+G(d,p).

Спектр оптического поглощения цитозина, полученный в настоящей работе в водном растворе, показан на рис. 1а. Синглетная часть спектра в области энергий 4.3–6.4 эВ соответствует спектру поглощения цитозина, полученному ранее другими авторами [9, 10]. Впервые в спектре оптического поглощения цитозина зарегистрированы две слабоинтенсивные полосы в области энергий 3.37–4.15 эВ. Первая очень слабоинтенсивная полоса с максимумом при энергии 3.50 эВ имеет мольный коэффициент поглощения 0.4 м²/моль, что соответствует интенсивности триплетных переходов в спектрах поглощения соединений с карбонильной группой [7, 8]. Расчет электронного спектра цитозина методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) воспроизводит спектр поглощения и дает энергию первого триплетного состояния 3.59 эВ (рис. 1б). Максимум энергии этой полосы также соответствует максимуму энергии первого триплетного, определенного в газовой фазе с помощью спектроскопии потери электронной энергии [3]. Таким образом, зарегистрированная полоса в спектре поглощения цитозина в водном растворе в области 3.37–3.9 эВ соответствует электронному переходу в первое триплетное состояние T_1 . Адиабатическая энергия перехода равна 3.37 эВ, вертикальная – 3.50 эВ. Согласно расчетным данным эта полоса соответствует электронному $\pi\pi^*$ переходу между молекулярными орбиталями с преимущественной локализацией электронной плотности на С=C связи кольца: $\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi_{(C=C)}^*$. Начало второй слабоинтенсивной полосы поглощения (на рис. 1а, обозначенной X) регистрируется в области 3.92–4.15 эВ. Далее она перекрывается первой интенсивной синглетной полосой. Согласно данным расчета (4.24 эВ) и работы [3], в этой области энергий должен располагаться переход $\pi_{(C=N)} \rightarrow \pi_{(C=C)}^*$ во второе триплетное состояние T_2 . С другой стороны, расчет PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) электронного спек-

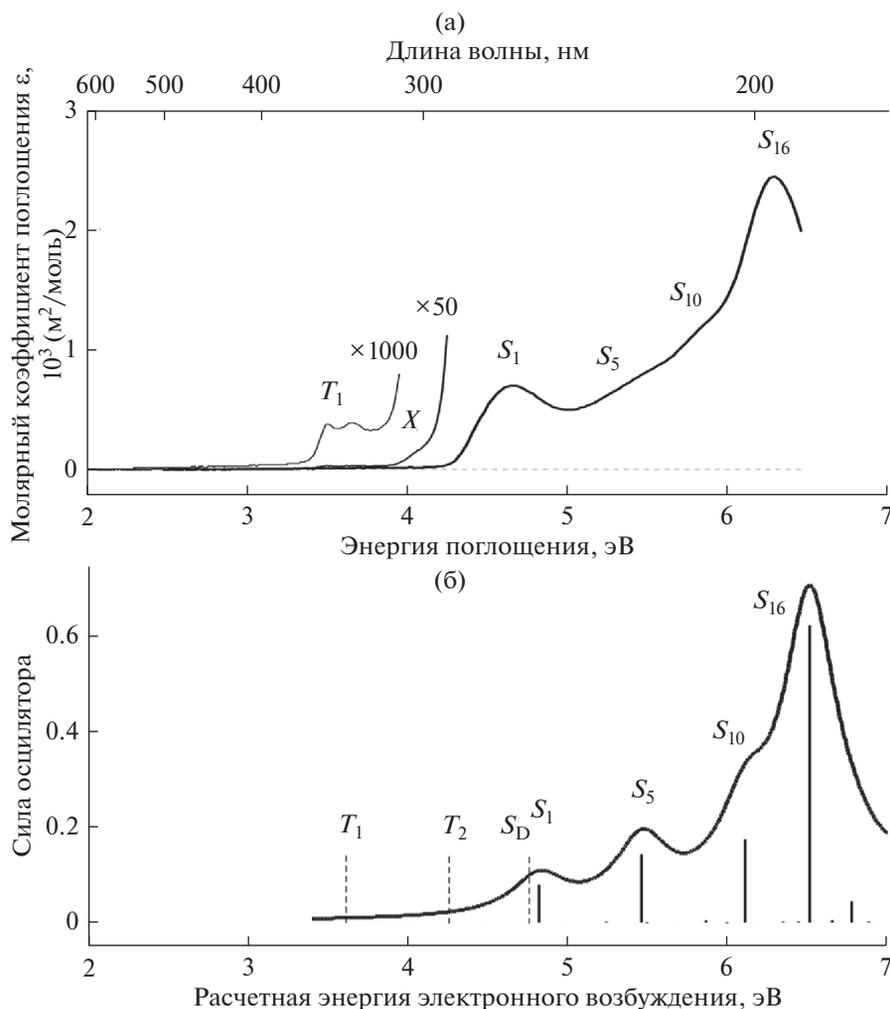


Рис. 1. (а) спектр оптического поглощения цитозина в растворе воды; (б) расчет электронного спектра цитозина методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p); T_1 , S_1 , S_5 , ... – нумерация электронных переходов цитозина приведена согласно данным расчета; S_D – рассчитанная методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) энергия первого синглетного электронного перехода димера цитозина с $C=O \cdots HNH/NH \cdots N$ водородными связями, экспериментально регистрируемого в газовой фазе [11].

тра экспериментально регистрируемого димера цитозина с $C=O \cdots HNH/NH \cdots N$ водородными связями [11] показывает, что ниже по энергии первого синглетного перехода (на 0.07 эВ) расположен синглетный электронный переход димера с силой осциллятора 0.0513 (на рис. 1б, обозначенный S_D). Поскольку интенсивность зарегистрированной полосы X в 20 раз больше интенсивности первой триплетной полосы, то более вероятно, отнести эту полосу к электронному переходу димера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martinez-Fernandez L., Banyasz A., Esposito L., Markovitsi D., Improta R. // *Sig. Transduct. Target. Ther.* 2017. V. 2. № 17021.
- Fogarasi G., Szalay P.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 44. P. 29880.
- Abouaf R., Pommier J., Dunet H., Quan P., Nam P.-C., Nguyen M.T. // *J. Chem. Phys.* 2004. V.121. № 23. P. 11668.
- Reichardt C., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. 718 p.
- Sun W., Wang Z., Wang T., Yang L., Jiang J., Zhang X., Luo Y., Zhang G. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 22. P. 4225.
- Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
- Itoh T. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 7. P. 2351.
- Tseplin E.E., Tseplina S.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 716. P. 142.
- Zaloudek F., Novros J.S., Clark L.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 25. P. 7344.
- Voet D., Gratzer W.B., Cox R.A., Doty P. // *Biopolymers.* 1963. V. 1. № 3. P. 193.
- Nir E., Hünig I., Kleinermanns K., de Vries M.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. № 21. P. 4780.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 544.523.2

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРФИРИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ
С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ**

© 2021 г. А. Е. Егоров^{а, *}, А. А. Костюков^а, В. М. Алпатова^б, В. А. Ольшевская^б, В. А. Кузьмин^а^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ae.yegorov@gmail.com

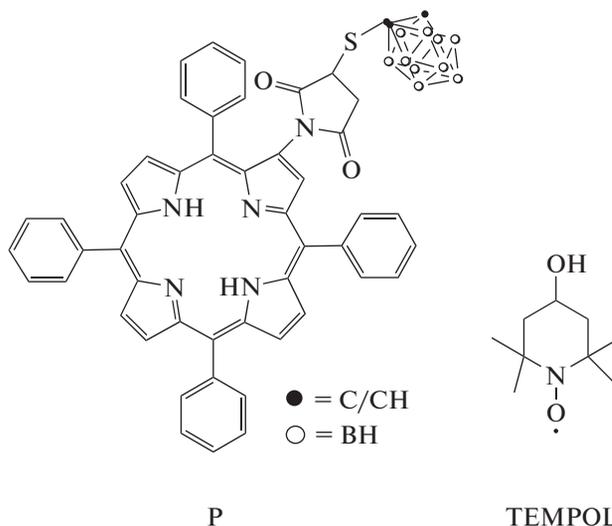
Поступила в редакцию 25.08.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

DOI: 10.31857/S0023119321010101

Порфирины и родственные соединения находят широкое применения как наноматериалы [1], органические солнечные батареи [2], применяются для лечения различных кожных заболеваний [3], а также как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака (ФДТ) [4, 5]. Ряд соединений уже одобрены для применения в клинической практике [6]. Одним из методов повышения эффективности действия молекул (фотосенсибилизаторов) применяемых при проведении ФДТ, является химическая модификация исходных молекул, направленная на улучшение фотодинамических свойств молекул, повышения биодоступности и понижения их системной (темновой) токсичности. В данной работе был исследован тетрафенилпорфирин, содержащий карборанилсукцинимидный заместитель в бета-положении порфиринового макроцикла. Ранее было показано, что карборановые производные порфиринов показывают более высокую противоопухолевую активность нежели их неборированные аналоги [7]. Взаимодействие молекул фотосенсибилизаторов со стабильными радикалами представляет интерес из-за усиления интеркомбинационной конверсии в результате действия парамагнитной частицы (нитроксильного радикала). В работе [8] был исследован конъюгат нафталиндиимидного производного с (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) оксидом (ТЕМРО). В результате ковалентной сшивки хромофора со стабильным радикалом, свойства полученного соединения демонстрируют эффект аналогичный эффекту тяжелого атома. Представляет интерес изучение взаимодействия молекул тетрапирролов и стабильных радикалов для возможного последующего создания новых перспективных молекул фотосенсибилизаторов.



В представленной работе было изучено взаимодействие триплетного состояния соединения 2-{3-[(*o*-карборан-1'-ил)тио]пирролидин-2,5-дион-1-ил}-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**P**), синтезированного согласно [9], со стабильным нитроксильным радикалом (²**R**) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксидом (ТЕМРО) (“Sigma-Aldrich”, США) методом импульсного фотолиза. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в кварцевых кюветах (1 × 1 см). Кинетика гибели триплетных состояний и триплет-триплетные спектры поглощения соединения **P** были получены на установке импульсного фотолиза с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 20 см и Хе лампы с энергией вспышки 80 Дж (15 мкс) [10]. Эксперименты проводили с использованием этанола и толуола как растворителей. Перед фотовозбуждением все растворы дегазировали вакуумированием. Фото-

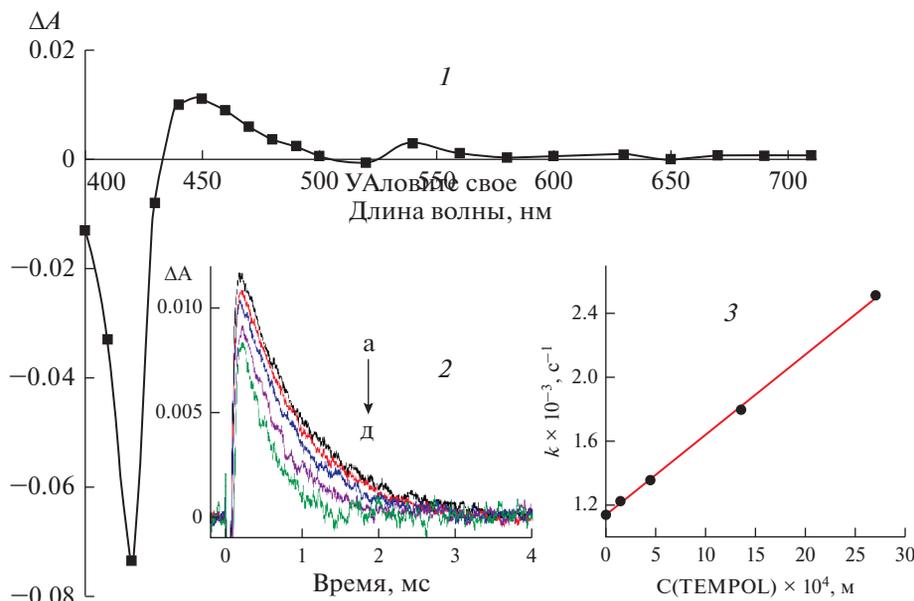
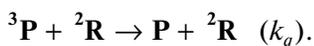


Рис. 1. (1) Дифференциальный спектр триплетного состояния ^3P в этаноле ($[\text{P}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$), 300 мкс после вспышки. (2) Кинетика гибели триплетного состояния ^3P (на 440 нм) при различных концентрациях $^2\text{R} \times 10^4 \text{ M}$: а – 0, б – 1.5, в – 4.5, г – 13.5, д – 27.0. (3) Зависимость константы скорости гибели триплетного состояния ^3P от концентрации ^2R .

возбуждение проводилось через стеклянные оптические фильтры ЖС18 (пропускание > 500 нм). Регистрация поглощения проводилась с помощью фотоумножителя ФЭУ-38 (МЭЛЗ, СССР).

При прямом фотовозбуждении раствора соединения **P** ($1 \times 10^{-7} \text{ M}$) в этаноле наблюдается выцветание в области 420 нм, соответствующее выцветанию синглетного состояния в полосе S_{0-1} . Поглощение триплетного состояния ^3P наблюдается в области 440–500 нм и 540 нм (рис. 1, 1). Гибель триплетного состояния происходит по реакции первого порядка $k_T = (1.15 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ (рис. 1, 2а). Добавление ^2R в концентрациях ($1.5\text{--}27.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) приводит к тушению триплетного состояния ^3P (рис. 1, 2б–д). Константа тушения $k_q = (5.0 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ была рассчитана из графика зависимости константы псевдо-первого порядка скорости гибели триплетного состояния $k = k_T + k_q [^2\text{R}]$ от концентрации ^2R (рис. 1, 3)



Одним из способов деактивации триплетного состояния соединения **P** является перенос энергии на молекулу нитроксильного радикала. Ранее было показано, что для эффективного переноса энергии на радикал, необходимо чтобы энергия триплетного T_1 уровня донора была больше 18000 cm^{-1} [12]. Для тетраарилпорфиринов энергия триплетного T_1 уровня как правило ниже T_1 уровня антрацена ($E_T < 14700 \text{ cm}^{-1}$) [13].

Ввиду большой разницы между энергетическими уровнями возбужденных состояний ^3P и ^2R , перенос энергии между ними представляется маловероятным. Вторым путем деактивации триплетного состояния является реакция переноса электрона с участием молекулы нитроксильного радикала как донора электрона. На примере взаимодействия нитроксильного радикала и триплетного состояния бискарбоцианинового красителя был доказан перенос электрона, который приводит к разрушению хромофорной системы последнего [11]. В процессах переноса электрона, константа тушения триплетного состояния определяется сродством к электрону молекулы красителя, энергией триплетного состояния и зависит от диэлектрической постоянной растворителя [14]. Для оценки роли данного механизма тушения триплетного состояния порфирина, была получена константа его тушения в низкополярном растворителе – толуоле $k_q = (2.8 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Значение экспериментально полученных констант тушения k_q триплетных состояний молекул **P** нитроксильным радикалом примерно на 4 порядка меньше диффузионной константы скорости в этаноле при комнатной температуре ($k_{diff} = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Сопоставимые значения констант тушения в этаноле ($\epsilon = 24.5$) и толуоле ($\epsilon = 2.38$) показывают, что процесс переноса электрона, как путь деактивации триплетного состояния молекулы порфирина, не играет заметной роли. Полученные результаты согласу-

ются с работой [14], где было показано слабое влияние эффекта растворителя для молекул с низким положением T_1 уровня. Для ароматических углеводородов было показано [12], что доминантным путем деактивации триплетных состояний при взаимодействии с нитроксильным радикалом в случае низких значений ($E_T < 14700 \text{ см}^{-1}$) энергии триплетных уровней молекул донора является ускорение интеркомбинационного перехода в результате обменного взаимодействия.

Таким образом, в отличие от взаимодействия триплетного состояния бискарбоцианинового красителя с радикалом, механизм тушения триплетного состояния порфирина нитроксильным радикалом заключается в ускорении интеркомбинационной конверсии при взаимодействии электронных оболочек триплетного состояния 3P и радикала, которое приводит к образованию основного синглетного состояния молекулы порфирина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектрально-кинетические измерения производились на базе центра коллективного пользования “Новые материалы и новые технологии” ИБХФ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Синтез исходного соединения выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Спектрально-кинетические и фотохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 18-13-00463.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W., Xing L., Wang H., Liu X., Feng Y., Gao C. // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 4330.
2. Mahmood A., Hu J.-Y., Xiao B., Tang A., Wang X., Zhou E. // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. P. 16769.
3. Annunzio S., Costa N., Mezzina R., Graminha M., Fontana C. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. P. 3861.
4. Agostinis P., et al. // *CA Cancer J. Clin.* 2011. V. 61. № 4. P. 250.
5. Allison R., Sibata C. // *Photodiagnosis Photodyn Ther.* 2010. V. 7. № 2. P. 61.
6. Abrahamse H., Hamblin M. // *Biochemical Journal*. 2016. V. 473. P. 347.
7. Moisenovich M., Ol'shevskaya V., Rokitskaya T. et al. // *PLoS ONE*. 2010. V. 5. № 9. P. 12717.
8. Wang Z., Gao Y., Hussain M. et al. // *Chemistry – A European Journal*. 2018. V. 24. № 70. P. 18663.
9. Ol'shevskaya V., Alpatova V., Radchenko A. et al. // *Dyes and Pigments*. 2019. V. 171. P. 107760.
10. Egorov A., Kostyukov A., Nekipelova T. et al. // *High Energy Chem.* 2020. V. 54. P. 142.
11. Kostyukov, A., Nekipelova, T., Borissevitch, I. et al. // *High Energy Chem.* 2019. V. 53. P. 87.
12. Kuzmin V., Tatikolov A. // *Chemical Physics Letters*. 1978. V. 53. № 3. P. 606.
13. Harriman A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1981. V. 77. P. 1281.
14. Gijzeman O., Kaufman F., Porter G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1973. V. 69. P. 727.