

СОДЕРЖАНИЕ

Том 55, номер 3, 2021 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Кинетика поликонденсации IV. Рост ациклических случайно разветвленных цепей

И. П. Ким, А. С. Коткин, В. А. Бендерский

171

ФОТОНИКА

Тушение флуоресценции 3,5-дифенил-8-CF₃-BODIPY люминофоров с аминифенильными заместителями ароматическими молекулами

*А. В. Гадомская, А. В. Невидимов, С. А. Товстун, О. В. Петрова,
Л. Н. Собенина, Б. А. Трофимов, В. Ф. Разумов*

181

ФОТОХИМИЯ

Долгоживущая фосфоресценция при комнатной температуре в присутствии кислорода в комплексах “арен–бета-циклодекстрин–углеводород”

В. Б. Назаров, В. Г. Авакян, М. В. Алфимов

195

О причинах влияния растворителя на фотохимию комплекса Pt^{IV}Cl₆²⁻

Е. М. Глебов, В. Ф. Плюснин

206

Фотоокислительная деструкция формальдегида в водной среде

Н. А. Иванцова

215

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Влияние малых доз электронного облучения на релаксационную микронеоднородность процесса сегментальной подвижности в поливиниловом спирте

*В. А. Ломовской, О. В. Суворова, Н. А. Абатурова, Н. Ю. Ломовская,
С. А. Шатохина, С. А. Кулюхин*

219

ПЛАЗМОХИМИЯ

Численное исследование пробоя и динамики формирования параметров плазмы дугового разряда при сверхвысоких давлениях

А. И. Сайфутдинов, А. О. Софроницкий

225

Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы дифтордихлорметана с кислородом и гелием

С. А. Пивоваренок, П. И. Бакшина

231

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

Моделирование кинетики неокислительной конверсии смеси пропан–вода в плазме барьерного разряда

А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов, А. Н. Очередько

237

Изменение морфогенеза и продуктивности *Lactuca sativa* L. предпосевной обработкой семян плазмой барьерного разряда

А. С. Минич, И. Б. Минич, Н. Л. Чурсина, А. Е. Иваницкий, А. Н. Очередько

241

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Влияние низкомолекулярных органических соединений на тепловые эффекты в смесях с полиэтиленом низкой плотности после пластического деформирования под высоким давлением

В. А. Жорин, М. Р. Киселев

247

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ IV. РОСТ АЦИКЛИЧЕСКИХ СЛУЧАЙНО РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ

© 2021 г. И. П. Ким^а, А. С. Коткин^а, В. А. Бендерский^{а, *}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 10.12.2020 г.

После доработки 24.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Кинетические уравнения для концентраций nb -меров (n — число звеньев, b — число случайно расположенных среди них разветвлений) в процессе поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3), учитывают совокупность необратимых последовательно-параллельных реакций между функциональными группами (n, b) и (n', b') -меров с константами скорости $\chi(b, b')$. Стехиометрические коэффициенты равны числу перестановок групп, образующих связь, при $\Delta(b + b') = 0, 1, 2$. Координаты реакций объединяются в сеть неоднородного марковского процесса. Показано, что гипотеза Флори (все $\chi(b, b')$ одинаковы) приводит к не зависящему явно от времени гауссову распределению $W_n(b)$ с максимумом b_{\max} , линейно растущим с длиной цепи n .

Ключевые слова: поликонденсация, трифункциональные мономеры, кинетические уравнения, гипотеза Флори, распределение по числу разветвлений

DOI: 10.31857/S0023119321030062

I. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей статье [1], на примере поликонденсации трифункциональных метоксисиланов (ПК-3), показано, что рост цепей сопровождается ростом числа образующихся в них разветвлений. Чтобы описать кинетику такого роста, недостаточно обычно используемых кинетических уравнений для суммарных концентраций всех конформеров с заданной длиной цепи n [2–5] и необходимо разделить совокупность n -меров на подгруппы по числу разветвлений b , максимальное число которых равно

$$\max(b) = [n/2], \quad (1)$$

где $[n/2]$ — целая часть числа $n/2$. Разделение не только увеличивает число переменных, которое квадратично растет ($\sim [n/2]^2$), но и число путей роста, в которых образуются n -меры с изменяющимся числом разветвлений

$$\begin{aligned} (n', b') + (n'', b'') &\rightarrow (n, b), \quad n = n' + n'', \\ b &= b' + b'' + \Delta b, \quad \Delta b = 0, 1, 2, \end{aligned} \quad (2)$$

где первое из условий — длина цепи продукта реакции (2) равна сумме длин цепи партнеров, — означает отсутствие обратных реакций расщепления продуктов, а изменение числа разветвлений

обусловлено реакциями между звеньями с различным числом связей с партнерами. Если $\Delta b = 0$, в реакции (2) участвуют концевые звенья партнеров

T_1' и T_1'' (с одной связью с ближайшим соседом в цепи), которые превращаются в два линейных звена (с двумя связями) n -мера $T_2 - T_2$. $\Delta b = 1$, когда линейное звено партнера образует связь с концевым звеном другого и в цепи n -мера появляются линейное звено и разветвление (с тремя связями) $T_2 - T_3$. $\Delta b = 2$ в реакции между линейными звеньями, превращающимися в два разветвления в n -мере

$$\begin{aligned} \Delta b = 0 : T_1' + T_1'' &\rightarrow T_2 - T_2, \\ \Delta b = 1 : \left. \begin{array}{l} T_1' + T_2'' \\ T_2' + T_1'' \end{array} \right\} &\rightarrow T_2 - T_3, \\ \Delta b = 2 : T_2' + T_2'' &\rightarrow T_3 - T_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Дополнив реакции (3) реакциями с участием мономеров

$$\begin{aligned} T_0 + T_0 &\rightarrow 2T_1, \quad T_0 + T_1 \rightarrow T_1 + T_2, \\ T_0 + T_2 &\rightarrow T_2 + T_3 \end{aligned} \quad (4)$$

получим кинетическую схему для описания ПК-3, в которой (nb)-меры характеризуются тремя целыми числами T_k , зависящими от n и b

$$(T_1, T_2, T_3) = (2 + b, n - 2 - 2b, b) \quad (5)$$

и константы скорости реакций (2) связаны с константами скоростей реакций (3) и (4) $\chi(k', k)$ стехиометрическими коэффициентами $C_{kk'}$, равными, согласно закону действующих масс, произведению чисел этих групп в партнерах:

$$K(T_k, T_{k'}) = C_{kk'} T_k T_{k'}, \quad (6)$$

$$C_{kk'} = (f - k)(f - k') T_k T_{k'} \chi(k, k').$$

Отметим, что кинетическая схема с шестью константами скорости

$$\chi(00), \chi(01), \chi(02), \chi(11), \chi(12), \chi(22) \quad (7)$$

справедлива при дополнительном предположении, что “элементарные” константы (7) не зависят от длины цепи и числа разветвлений в партнерах, т.е. одинаковы во всех стереоизомерах, образующихся при перестановках T_k с сохранением n и b . Представление nb -мера (5) соответствует условиям изучения структуры полиалкоксисиланов методом ЯМР ^{29}Si , в котором измеряются зависящие от времени концентрации атомов кремния с различным числом связей Si—O—Si [1, 6–11], что позволяет описать ПК-3 кинетическими уравнениями для измеряемых концентраций nb -меров. Дальнейшее общепринятое упрощение кинетической задачи связано с уменьшением числа констант (7). Гипотеза Флори [12–14] предполагает, что для идеально гибкой цепи, состоящей из одинаковых звеньев с равновероятным угловым распределением образующихся связей, все 6 констант $\chi(k, k')$ одинаковы и равны единственной константе k_0 , определяющей масштаб времени превращения

$$\chi(k, k') = k_0, \quad (8)$$

которую можно исключить, перейдя от лабораторного времени t к безразмерному времени $k_0 N t$, где N – начальная концентрация мономеров.

В приближении Флори вместо концентраций nb -меров можно ввести суммарные концентрации n -меров со всеми возможными разветвлениями

$$P_n = \sum_{b=0}^{[n/2]} P_{nb} \quad (9)$$

для которых кинетические уравнения Смолуховского описывают необратимые последовательные реакции и не зависят от числа разветвлений

$$\dot{P}_n = \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} K(n', n-n') P_{n'} P_{n-n'} - \sum_{n'=1}^n K(n, n') P_n P_{n'}, \quad (10)$$

где

$$K(n, n') = (n+2)(n'+2)k_0 \quad (11)$$

определяется произведением чисел функциональных групп в партнерах.

Первоначальное обоснование гипотезы Флори, справедливость которой для органических полимеров многократно подтверждалась [11–17], состояло в том, что рост цепи происходит в обратимых квазистационарных условиях, близких к термодинамическому равновесию по схеме Беккера–Деринга [4–6], когда отношение концентраций реагентов и продуктов, в согласии с условием детального баланса, однозначно определяется разностью их свободных энергий

$$\Delta G_{nn'}^0 = \Delta H_{nn'}^0 - T \Delta S_{nn'}^0, \quad (12)$$

$$\Delta S_{nn'}^0 = \Delta S_\chi + k_B \ln C_{nn'}$$

и не зависит от пути перехода n в n' . Это объяснение нельзя считать обоснованным, поскольку изменения свободных энергий стереоизомеров (например, углеводов) в зависимости от числа разветвлений достигают 5–7 Ккал/моль [18, 19], что изменяет константы равновесия более чем на два порядка. Согласно теории переходного состояния (ТПС), константа скорости термически активированного перехода равна [20–23]

$$K(n, n') = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \exp(\alpha_{nn'} \Delta S_{nn'} / k_B) \times$$

$$\times \exp(-\alpha \Delta H_{nn'} / k_B T), \quad \Delta H_{nn'} = H_n^0 - H_{n'}^0, \quad (13)$$

$$\Delta S_{nn'} = S_n^0 - S_{n'}^0$$

где коэффициент симметрии

$$\alpha_{nn'} = \partial G_{nn'}^\ddagger / \partial \Delta G_{nn'}, \quad 0 < \alpha_{nn'} < 1 \quad (14)$$

связывает свободную энергию активации $\Delta G_{nn'}^\ddagger$ и свободную энергию реакции. Энтропия реакции $\Delta S_{nn'}$ является суммой изменения энтропии элементарной реакции и изменения конфигурационной энтропии, определяемого стехиометрическими коэффициентами в (6) и (11), так что гипотеза Флори означает равенство элементарных констант (8) для всех переходов между nb - и $n'b'$ -мерами, т.е. свободных энергий и коэффициентов переноса в реакциях (3) и (4). Равенство коэффициентов переноса требует также одинаковых энергий реорганизации в переходном состоянии для всех реакций. Отметим, что кинетическая модель (10) и (11) относится к необратимым реакциям, в противоречие с предположением Флори. Даже перечисление указанных аргументов дает основание считать причину равенства элементарных констант до сих пор не установленной. По видимому, ее следует искать в свойствах самой кинетической задачи, которая не сводится к уравнениям (11), допускающим простое аналитиче-

ское решение [3, 4, 13–16]. Учет разветвлений заменяет последовательный рост n -меров множеством разветвляющихся параллельно-последовательных путей, которые формируют изменяющийся со временем канал реакции вокруг криволинейного пути наиболее вероятного роста и одновременного разветвления nb -меров. В таком описании процесс ПК-3 становится подобным рассматриваемому в ТПС наиболее вероятному пути реакции, вдоль которого свободная энергия минимальна, а ширина окружающего этот путь канала определяется распределением плотности траекторий с растущими энергиями [20–24]. Подобные модели на основе ТПС начали разрабатываться недавно для сетей сложных биохимических процессов матричной репликации [25–30]. Наши поиски в текущей литературе не обнаружили статей, посвященных подобному рассмотрению ПК-3.

В настоящей статье, в качестве первого шага в исследовании этой еще нерешенной задачи, мы рассмотрим кинетику необратимого роста цепей со случайными разветвлениями, в которой константы скорости реакций (2) различны даже в приближении Флори из-за различия стехиометрических коэффициентов (6), и представим более богатую картину роста цепи по сравнению с (10) и (11), когда рост цепи изменяет число и распределение в ней разветвлений. Статья состоит из следующих разделов. Во втором разделе построена древовидная разветвляющаяся с ростом n сеть координат реакций, в которой nb -меры являются вершинами, а кратность соединяющих их ребер, обозначающих переходы между вершинами, равна коэффициентам (6). Пользуясь этой сетью, найдены константы скорости реакций образования и аннигиляции nb -меров и выявлена скрытая симметрия констант скорости переходов (2) в приближении Флори (8). В третьем разделе рассмотрены кинетические уравнения для концентраций и найдены их численные решения в том же приближении (8). В четвертом разделе описаны функции распределения по числу разветвлений, которые явно не зависят от времени (постоянны при постоянных n), но зависят от длины цепи. Их моменты характеризуют изменения структуры цепи в процессе ПК-3 и наиболее вероятный путь в nb -плоскости. Обсуждения результатов, в том числе причин выполнения гипотезы Флори (8), связанных с перемешиванием путей в сети, собраны в пятом разделе.

II. СЕТЬ КООРДИНАТ РЕАКЦИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Представим рост цепи графически. Каждый nb -мер в представлении (5) считаем вершиной. Вершины с заданными значениями n расположим в одном ряду. Соединяющими вершины направ-

ленными ребрами (стрелками) изобразим переходы (2) с фиксированным значением Δn и кратностью, равной стехиометрическому числу перехода (6). Получившаяся структура для присоединения мономеров ($\Delta n = 1$) показана на рис. 1а и имеет вид дерева с корнем (100) и растущим числом вершин в последовательных рядах. Аналогичное построение для присоединения димеров ($\Delta n = 2$) изображают два дерева с корнями (100) и (200) и удвоенными номерами рядов (рис. 1б). Для мономеров и димеров, в которых $T_2 = 0$, возможны два перехода $\Delta b = 0, 1$. Начиная с присоединения тримеров, возникают также переходы $\Delta b = 2$ (рис. 1в, 1г). Продолжив аналогичное построение, получим сеть координат для всей совокупности параллельно-последовательных реакций в процессе ПК-3. Следует указать, что эта сеть координат реакций отличается от обычно используемого графического представления полимеров [32, 33], в котором химический граф, состоящий из вершин (звеньев) и ребер (связей между ними) схематически представляет структуру одного полимера, а не путь его образования. В рассматриваемых нами деревьях ребра определяют не химические связи, а потоки реагентов, т.е. скорости превращений.

Стехиометрические коэффициенты, указанные на рис. 1, непосредственно следуют из (3)–(6) и показывают, что суммарная скорость перехода (2) для всех $n'b'$ -меров одинаковой длины (одного ряда) во все доступные состояния nb -меров одинакова, не зависит от b', b и равна константе скорости перехода (11) в уравнениях (10)

$$\sum_{b''} K(n', b'; n'', b'') = (n' + 2)(n'' + 2)k_0. \quad (15)$$

Свойство симметрии (15) следует из сохранения числа звеньев при переходе, когда одновременно с образованием разветвления ($\Delta T_3 = 1$) образуется концевая группа $\Delta T_1 = 1$ и $\Delta T_2 = -2$.

ПК-3, как разветвленный цепной процесс, образует сеть, составленную из цепей Маркова, описывающих стохастические процессы с отсутствием памяти о предыдущих событиях. Росту цепи с $n \leq N$ за счет присоединения одного и того же $n'b'$ -мера (рис. 1), соответствует дерево, вершинами которого являются состояния конечной цепи Маркова. Согласно их классификации [31, 32], необратимым реакциям (2) соответствуют переходы между невозвратными состояниями с поглощающей границей $n = N$, на которой для всех n вероятности переходов $C_{N, n > N} = 0$. Поскольку вероятности переходов зависят от $(nb), (n'b')$, цепь Маркова является неоднородной. Эргодические цепи Маркова описывают последовательности обратимых реакций, когда возможны переходы между всеми состояниями (в том числе и через

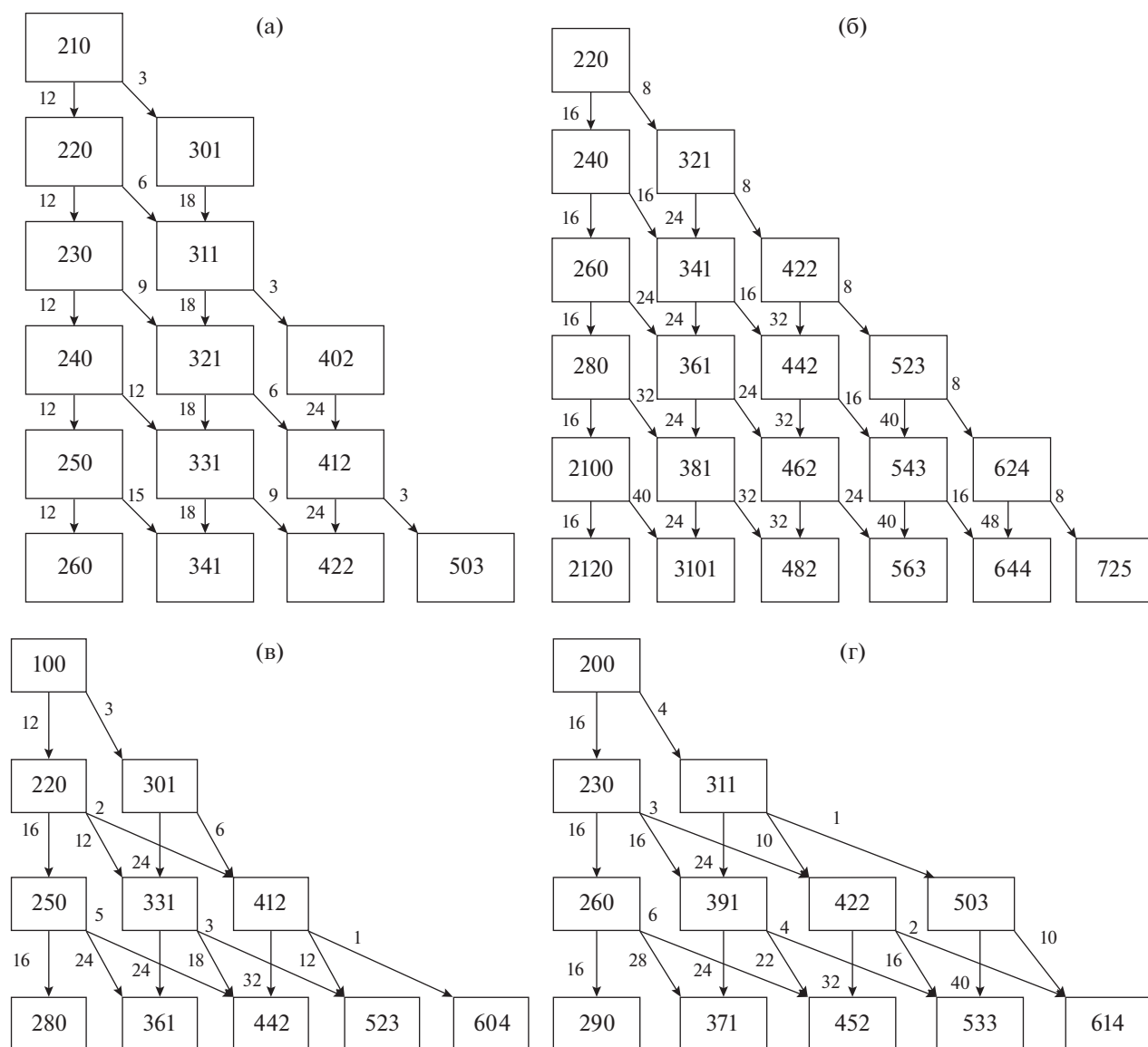


Рис. 1. Деревья, отображающие присоединения мономеров (а), димеров (б), тримеров (в, г) к растущим nb -мерам.

другие состояния), так что пробная частица, попавшая в эргодическое множество, никогда его не покидает. Переходы в эргодических цепях образуют циклы возврата с конечным периодом. Вероятность посещения любого состояния в эргодическом множестве стремится к 1 при $t = \infty$. Объединив все эргодические ($r - s$) и невозвратные (s) состояния в группы, матрицу перехода можно представить в канонической форме

$$\hat{T} = \begin{vmatrix} S & 0 \\ R & Q \end{vmatrix}, \quad (16)$$

где Q – матрица переходов в множестве невозвратных состояний, R – матрица переходов из невозвратных состояний в эргодические, S – мат-

рица переходов в эргодической цепи. Нулевая матрица (верхняя правая клетка) обозначает отсутствие переходов из эргодического множества в не принадлежащие к нему состояния. Эргодическое множество, состоящее из одного элемента, является поглощающим. Множеству поглощающих состояний из q элементов соответствует единичная матрица I ($q \times q$). Матрица для переходов (2), т.е. из невозвратных состояний в поглощающие, имеет вид

$$\hat{T} = \begin{vmatrix} I & 0 \\ R & Q \end{vmatrix}, \quad (17)$$

где R ($q \times s$) – прямоугольная матрица переходов из s невозвратных в q поглощающие состояния.

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Чтобы применить кинетическую модель к случаю случайно разветвленных ациклических цепей, разделим все n -меры с концентрацией $P_n(t)$ на подгруппы с постоянным числом разветвлений и концентрациями $P_{nb}(t)$. Уравнения Смолуховского для концентраций (nb)-меров имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{P}(n, b, t) = & \frac{1}{2} \sum_{n_1=1, b_1'=0}^{N, b_1'} K(n', b'; n - n', b'') P(n', b', t) \times \\ & \times P(n - n', b'', t) - \\ & - \sum_{n_1=1, b_1'=0}^{N, b_1'} K(n', b'; n, b) P(n', b', t) P(n, b, t) \end{aligned} \quad (18)$$

с начальными условиями

$$P(n, b, 0) = \delta(n - 1)\delta(b). \quad (19)$$

Граничное условие при $n = N$ определяет поток вещества, уходящего из системы: этот поток равен нулю, если число звеньев в процессе ПК-3 сохраняется.

Численное решение кинетических уравнений (18) выполнено в кодах MATLAB по программе ODE113, дополненной подпрограммой расчета стехиометрических коэффициентов (6) по формулам (3)–(5). Значения коэффициентов для коротких цепей приведены на рис. 1. Расчеты проведены на персональном компьютере с рабочей частотой процессора 4 Гц и оперативной памятью 16 Гб. При $N = 50$ время расчета составляло 15 мин.

Если справедлива гипотеза Флори (8), разветвления T_3 образуются с одинаковой вероятностью при рекомбинации свободных функциональных групп во всех парах $T_1 + T_2 \rightarrow T_2 + T_3$ и $T_2 + T_2 \rightarrow 2T_3$, так что равновесное распределение n -меров по числу случайно расположенных разветвлений b определяется вероятностью разместить b звеньев T_3 среди $(n - b - 2)$ звеньев с двумя связями T_2

$$W_{nb}^* = B_n \frac{(n - b - 2)!}{b!(n - 2b - 2)!}, \quad B_n^{-1} = \sum_{b=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} W_{nb}^*, \quad (20)$$

где нормировочный множитель B_n равен среднему числу разветвлений в n -мере. (20) вводит равновесную функцию распределения W_{nb}^* , связывающую равновесные концентрации nb - и n -меров

$$P_{nb}^* = W_{nb}^* P_n^*. \quad (21)$$

Стокмайер, впервые рассмотревший уравнения (10) [13] (см. также [14]), показал, что равновесная функция распределения n -меров, учитывающая конфигурационную энтропию, воспро-

изводит константы скорости в этих уравнениях, справедливых для необратимых реакций. Однако, как показано выше, это свойство кинетических уравнений не связано с установлением равновесия между прямой и обратной реакцией, а следует из закона действующих масс. По аналогии с (21), введем функцию распределения W_{nb} для неравновесных концентраций nb -меров, представив их относительные концентрации в n -мере в виде

$$P_{nb}(t) = W_{nb}(t) P_n(t) \quad (22)$$

и найдем W_{nb} из решения (18) с константами скоростей, пропорциональными стехиометрическим коэффициентам. Численное решение показывает (рис. 2), что отношения $P_{nb}(t)/P_n$ не зависят от времени в изученной широкой области изменения переменных: $0 \leq k_0 t \leq 10$, $1 \leq n \leq N$, $0 \leq b \leq \lfloor n/2 \rfloor$, где максимальная длина цепи N изменялась от 6 до 50. Значения W_{nb} приведены в табл. 1. В согласии с (20) зависимости $W_n(b)$, приведенные на рис. 2 и 3, имеют вид гауссианов, у которых максимум b_{\max} линейно, а полуширина σ сублинейно растут с ростом длины цепи

$$\begin{aligned} W_{nb} &= \pi^{-1/2} \sigma^{-1} \exp(-(b - b_{\max})/\sigma^2), \\ b_{\max} &\cong 0.253n - 1.001, \\ \sigma &\cong (0.461 + 0.086n)/(1 + 0.018n). \end{aligned} \quad (23)$$

Найденная зависимость близка к комбинаторному соотношению (18), аппроксимируемому гауссианом с заменой факториалов по формуле Стирлинга

$$\tilde{b}_{\max} = 0.277n - 0.646. \quad (24)$$

Это совпадение показывает, что зависящее от времени распределение nb -меров в процессе ПК-3 можно приближенно представить произведением аналитического решения (10), найденного в [13, 14], и не зависящего от времени распределения (21)

$$\begin{aligned} P_{nb}(t) &= W_{nb} P_n(t), \\ P_n(t) &= \frac{3(2n)!}{(n-1)!(n+2)!} \alpha^{n-1} (1-\alpha)^{n+2}, \\ \alpha &= 3t(1+3t)^{-1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Выражения (25) справедливы для неограниченных систем ($N = \infty$) в области времен, меньших критического $t \leq t_c = 1/3$. При $t = t_c$ второй момент расходится, а первый начинает уменьшаться. Оба эти свойства решения (25) показывают, что в критической точке возникает новая фаза – гель, т.е. бесконечный кластер (БК), в который направлен поток образующихся n -меров с длиной цепи $n \rightarrow \infty$. В замкнутой конечной системе ($n \leq N$) бимолекулярные реакции роста цепи (2) возможны только при $n' + n'' \leq N$, так что гель не образуется: первый момент сохраняется

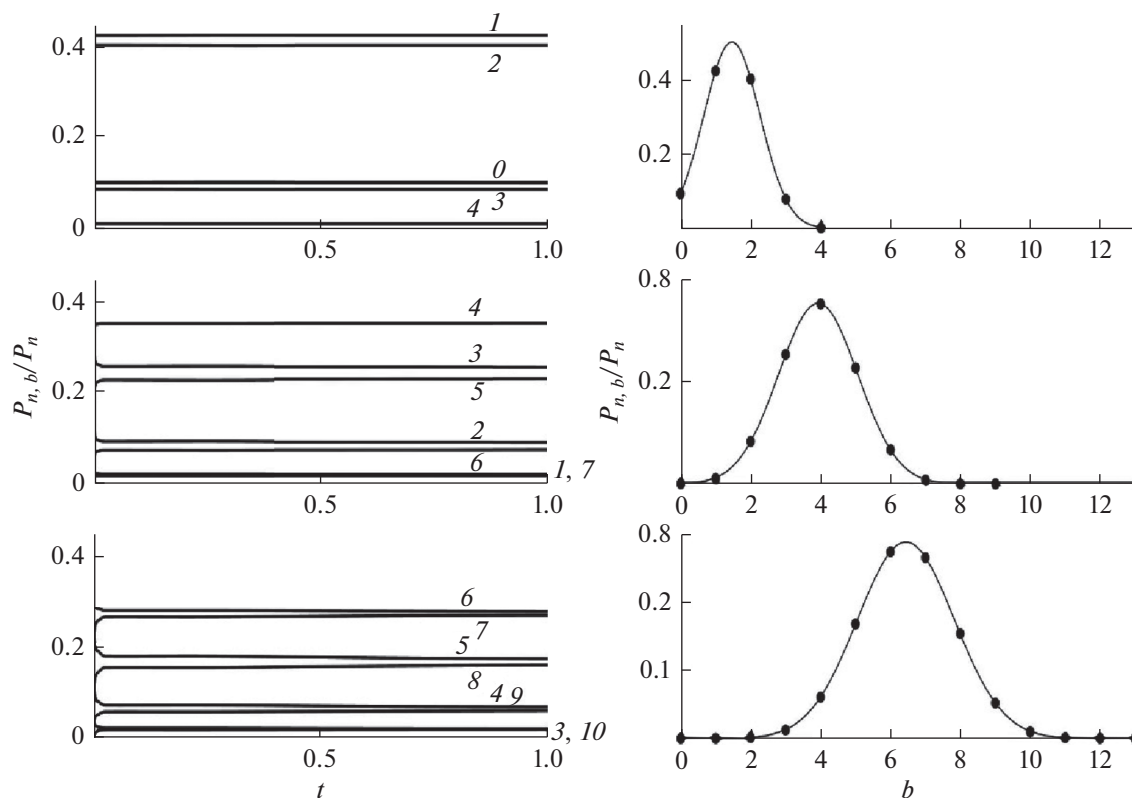


Рис. 2. Не зависящее от времени распределение nb -меров по числу разветвлений, равное (22), $W_{nb} = P_{nb}(t)/P_n(t)$. На панелях слева показано, что W_{nb} постоянны в широком интервале t . Нормированные распределение $W_n(b)$, показанные на панелях справа, имеют форму гауссианов (23). Значения n равны 10, 20, 30 на панелях сверху вниз соответственно. Значения b указаны на горизонтальных прямых слева.

при всех t , $M_1(\infty) = 1$, а второй момент монотонно растет до $M_2(\infty) = N$. Поликонденсация заканчивается образованием N -меров при $t = \infty$. Чтобы воспроизвести появление критической точки в конечной системе, необходимо учесть в правых частях кинетических уравнений потоки с образо-

ванием n -меров с $n > N$, т.е. сделать систему открытой. Если сохранить число уравнений равным N и учесть бимолекулярные реакции между всеми n' - и n'' -мерами ($n', n'' \leq N$), максимальная длина цепи в продуктах ПК-3 равна $2N$. В такой открытой системе (с удвоением длины цепи) ки-

Таблица 1. Нормированное распределение n -меров по числу разветвлений b

$n \setminus b$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	0.857	0.143											
6	0.503	0.470	0.027										
8	0.231	0.552	0.211	0.007									
10	0.094	0.424	0.402	0.079	0.002								
12	0.035	0.257	0.454	0.225	0.028	0.001							
15	0.007	0.093	0.321	0.385	0.169	0.024	0.001						
18	0.001	0.027	0.155	0.342	0.324	0.129	0.020	0.001					
21		0.007	0.059	0.207	0.339	0.269	0.101	0.017	0.001				
24		0.002	0.019	0.096	0.244	0.321	0.223	0.080	0.014	0.001			
27			0.005	0.037	0.134	0.265	0.295	0.185	0.064	0.012	0.001		
36				0.001	0.008	0.038	0.114	0.216	0.264	0.209	0.107	0.035	0.007

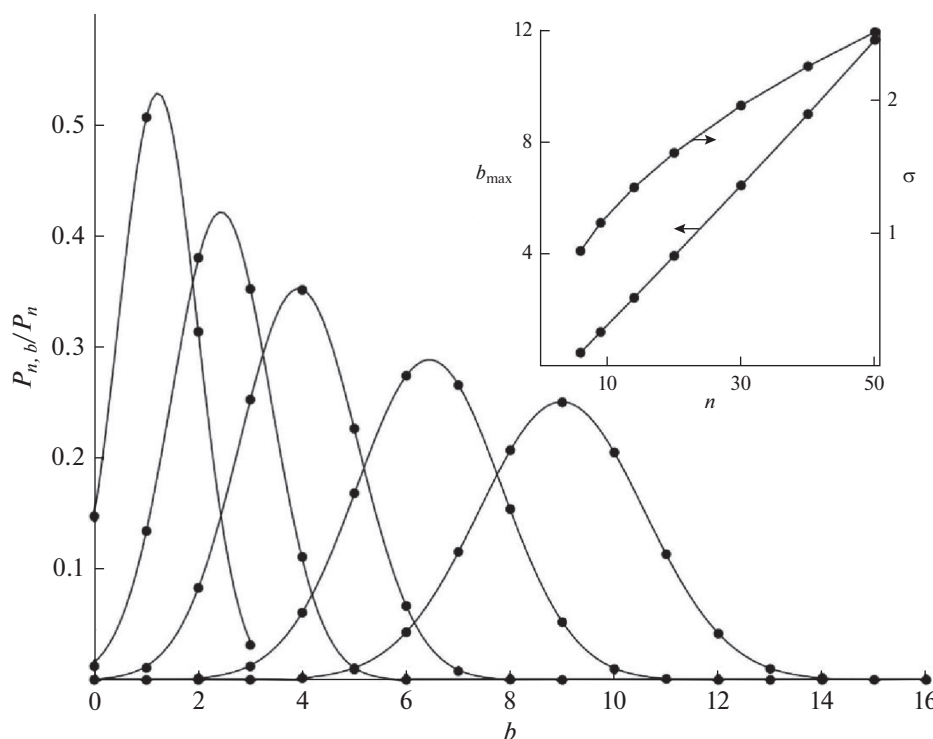


Рис. 3. Нормированное распределение nb -меров по числу разветвлений (23). Зависимости $b_{\max}(n)$ и $\sigma(n)$ показаны на вставке. Значения n на кривых слева направо равны 9, 14, 20, 30, 40.

нетика ПК-3 воспроизводит появление критической точки $t_c = 1/3$, но максимальное значение второго момента остается конечным: $M_2(t_c) \approx 10$ при $N = 50$. Кинетику в пост-гелевой области характеризуют монотонный рост массы в геле, при слабо изменяющейся длине цепи в обеих фазах.

IV. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ n -МЕРОВ ПО ЧИСЛУ РАЗВЕТВЛЕНИЙ

Поскольку распределение (23) зависит от изменяющейся во времени длины цепи, моменты распределения nb -меров

$$M_s(b) = \sum_{n=1}^N n^s P_{nb}(t) \quad (26)$$

дают возможность найти изменение распределения по числу разветвлений в процессе ПК-3. Распределение первого момента ($s = 1$) представлено на рис. 4. Верхняя панель слева ($t = 0.2$) показывает начальный рост nb -меров с $n \leq 5$ (см. табл. 1), среди которых доминируют неразветвленные. Нижняя панель слева ($t = 0.4$) показывает, что уменьшение концентрации коротких n -меров сопровождается появлением и ростом дополнительного максимума распределения сильно разветвленных nb -меров. На панелях справа ($t = 0.6$ сверху и 1.0 снизу) вклад сильно разветвленных nb -меров ста-

новится основным и соответствует образованию сильно разветвленных Nb -меров. Интервал длин цепи, в котором структура nb -меров изменяется от слабо к сильно разветвленной, определяют средне-числовая и средне-массовая длина цепи, равные отношениям соответствующих моментов

$$\langle n \rangle_{10} = M_1(b)/M_0(b), \quad \langle n \rangle_{21} = M_2(b)/M_1(b). \quad (27)$$

Среднее число разветвлений в растущих цепях равно

$$\langle b(t) \rangle = \sum_{n=1}^N n P_n(t) \sum_{b=0}^{[n/2]} b B_n(b). \quad (28)$$

Благодаря линейному смещению максимума гауссиана $B_n(b)$ с ростом n (23) и (24)

$$\sum_{b=0}^{[n/2]} b B_n(b) \approx 0.253n - 1 \quad (29)$$

среднее число разветвлений пропорционально второму моменту $P_n(t)$, который для $N = \infty$ расходится в критической области $t_c \approx 1/3$, где начинается гелеобразование, обусловленное образованием цепей с длиной N .

Переходы между состояниями (5) можно сопоставить с динамической системой, в которой движение может быть эргодическим и движением с перемешиванием [34–38]. При эргодическом

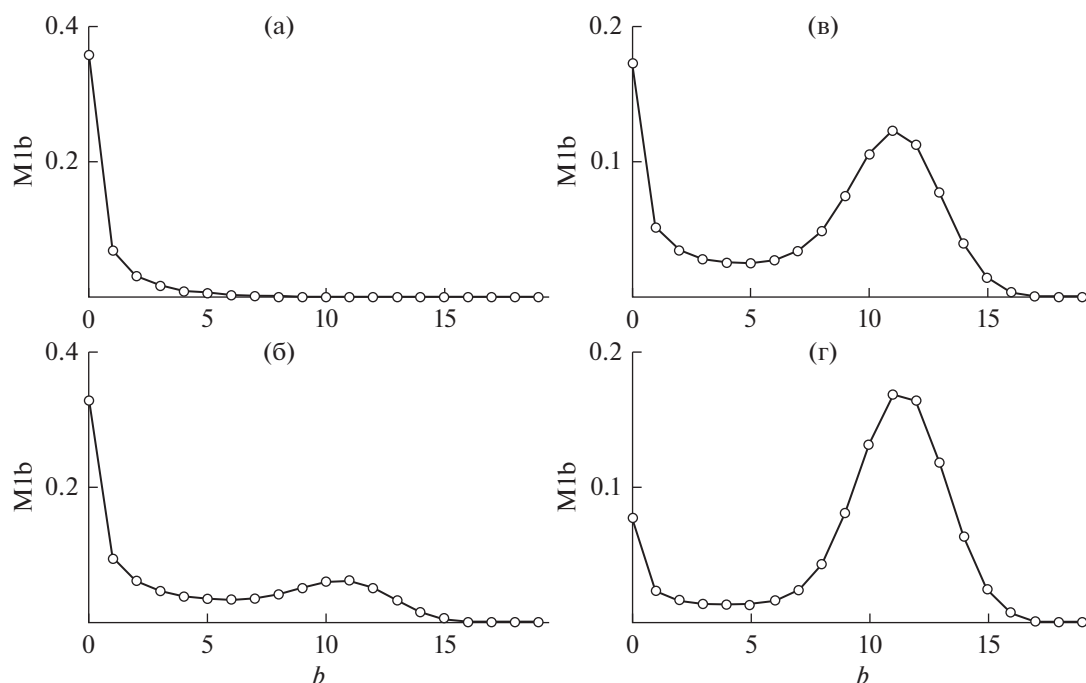


Рис. 4. Первый момент распределения (26) в зависимости от времени $t = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ на панелях а–г соответственно.

движении траектории последовательно заполняют объем с периодичностью движения сложного маятника с медленно изменяющейся частотой. Напротив, при перемешивании сразу образуется рыхлая сетка, заполняющая весь объем, а затем перемешивание траекторий создает более плотную сетку, изменяя ее структуру [35, 36]. Начальный рост концентраций n -меров, когда доминирует один путь, напоминает эргодическое движение. Первоначально присоединяются мономеры по вертикали на схеме рис. 1а ($\Delta n = 1, \Delta b = 0$), затем появляются слабо разветвленные nb -меры, растущие быстрее линейных, вследствие больших стехиометрических коэффициентов. По мере расхода мономеров, доминирующим становится присоединение димеров с $\Delta b = 0$, а затем и с $\Delta b = 1$ (по схеме рис. 1б). После уменьшения концентрации димеров, основной рост обусловлен присоединением тримеров и т.д. Однако последующий рост цепи изменяется, в него вовлекается множество nb -меров с различной длиной цепи и числом разветвлений, создавая множество пересекающихся траекторий с разными скоростями переходов (см. рис. 1в и г), что соответствует движению с перемешиванием. Это изменение характера движения иллюстрирует рис. 5, на котором представлены зависимости от времени первые моменты nb -меров с различным числом разветвлений. На начальном участке ($t < 0.3$) доминирует медленный рост коротких линейных цепей. В интервале ($0.3 \leq t \leq 0.5$) происходит перемешивание, а затем рост силь-

но разветвленных nb -меров с длиной цепи, близкой к N .

В теории динамических систем [34–38] показано, что именно перемешивание вызывает переход от регулярного движения к стохастическому. Его отличия от эргодического движения – разбегание траекторий, подавление парных корреляций и появления энтропии перемешивания, обусловлены тем, что состояния системы связаны с локальной неустойчивостью состояний, населенности которых определяются множеством проходящих через них траекторий. Эти отличия являются общими для разветвляющихся процессов, в том числе ПК-3. Введенная Колмогоровым энтропия перемешивания (см. [34–36]) обусловлена ростом огрубленного фазового объема, ограниченного огибающей множества разбегающихся траекторий

$$\Delta\Gamma(t) = \Delta\Gamma_0 \exp(ht). \quad (30)$$

Выражение (30) означает, что, при сохранении начального фазового объема, следующего из теоремы Лиувилля, огрубленный фазовый объем увеличивается. Связанная с увеличением этого объема энтропия перемешивания линейно возрастает со временем

$$\Delta S_{mix} = k_B(\ln \Gamma_0 + ht) \quad (31)$$

и ее инкремент h не зависит от способа разбиения фазового пространства и огрубления. Характеристикой перемешивания в целом является предел

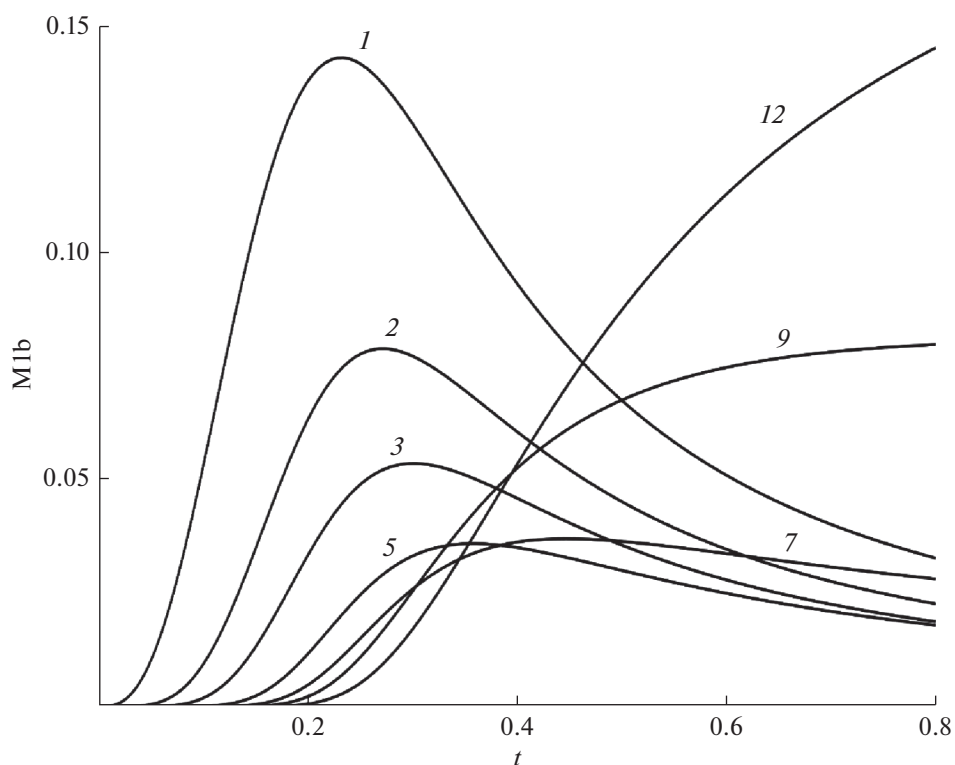


Рис. 5. Зависящие от времени первые моменты распределения nb -меров с числом разветвлений, указанным на кривых. $N = 50$.

$\Delta S_{mix}/t$ при $\Gamma_0 \rightarrow 0$, $t \rightarrow \infty$, равный h . Статистические закономерности движения в системах с одинаковыми значениями h одинаковы.

В применении этих свойств систем с перемешиванием к рассматриваемой нами модели отметим, что в огрубленной модели роста n -меров (10), (11) число траекторий $\sim N/2$, а при росте nb -меров (18) оно $\sim N^2/4$, так что движение в огрубленной модели близко к эргодическому, а при росте разветвленных nb -меров становится перемешивающимся с $h \sim k_b \ln(N/2)$. Этой энтропии соответствует изменение свободной энергии, превышающее возможный разброс значений элементарных констант (7). Возникающее в рассмотренной нами кинетической модели перемешивание, как универсальное явление, приводит к эффективному значению констант (7), усредненным по совокупности траекторий, вне зависимости от справедливости гипотезы Флори (8).

V. ВЫВОДЫ

1. Вместо модели Флори–Стокмайера, являющейся огрубленным представлением ациклических полимеров только длинной цепи и не учитывающей изменение их структуры в процессе ПК-3,

предложена расширенная кинетическая модель, в которой полимер характеризуют длина цепи n и число ее разветвлений b .

2. Показано, что в расширенной модели распределение по числу разветвлений является универсальным (не зависит от времени и пути образования nb -меров) и имеет вид гауссиана (23) с зависящими от n максимальным значением и дисперсией. Рост цепи сопровождается увеличением наиболее вероятного числа разветвлений $\sim n/4$.

3. Показано, что предложенная модель ПК-3 изоморфна моделям статистических динамических систем, в которых огрубление вызывает перемешивание большого числа траекторий и создает дополнительную энтропию перемешивания, логарифмически растущую с максимальной длиной цепи.

4. Перемешивание усредняет константы скорости элементарных бимолекулярных реакций (2) между функциональными группами nb -меров по множеству путей, проходящих через заданное состояние, что обеспечивает статистическое равенство констант (7), не связанное с гипотезой Флори (8).

5. Универсальность найденного распределения (23) и явления перемешивания путей дают основание предположить, что на основе предло-

женной модели роста *nb*-меров можно построить кинетическую модель гелеобразования, в котором рост цепей сопровождается увеличением числа разветвлений и найти их характеристики как в до-гелевой, так и пост-гелевой областях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 128–138.
2. Wattis J.A.D. // J. Phys. A. 2006. V. 39. P. 7283.
3. Leyvraz F. // Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
4. Wattis J.A.D. // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
5. Duderstadt F., Dreyer W. // J. Stat. Phys. 2006. V. 123. P. 55.
6. Brinker C.J., Scherer G.W. // Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1990. Academic Press. Boston.
7. Ng L.V., Thompson P., Sanchez J., Macosko W., McCormick A.V. // Macromolecules 1995. V. 28. P. 6471.
8. Brunet F. // J. Non-Crystal. Solids. 1998. V. 231. P. 58.
9. Rankin S.E., Kasehagen L.J., McCormick A.V., Macosko C.W. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7639.
10. Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. // Macromolecules 2001. V. 34. P. 6904.
11. Dong H., Zhang Z., Lee M.-H., Mueller D.W., Reidy R.F. // J. Sol-Gel Sci. 2007. V. 41. P. 11.
12. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell University Press. Ithaca. N.Y.
13. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
14. Ziff R.M., Stell G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
15. Ерухимович И.Я. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 1004.
16. Tamm M.V., Nechaev S.K., Erukhimovich I.Y. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 209.
17. Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 1223.
18. Tatevskii V.M., Benderskii V.A., Jarovoi S.S. // Rules and Methods for calculation of physical-chemical properties of paraffinic hydrocarbons. 1961. Pergamon Press. Oxford.
19. Lyman W.J., Reehl W.F. // Handbook of Chemical Property Estimation Methods. 1990. ACS. Washington.
20. Miller W.H. // J. Phys. Chem. 1983. M. 87. V. 87. P. 3811.
21. Truhlar D.G., Garrett B.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 84. P. 365.
22. Hanggi P., Talkner P., Borkovec M. // Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. P. 251.
23. Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A. // Chemical Dynamics at Low Temperatures. 1994. Wiley. N.Y.
24. Benderskii V.A., Veytoshkin E.V., Irgibaeva I.S., Trommsdorff H.-P. // Chem. Phys. 2000. V. 262. P. 393.
25. Krivov S.V., Karplus M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 141. P. 12689.
26. Andrieux D., Gaspard P. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2008. V. 105. P. 2516.
27. Peters B., Bolhuis P.G., Mullen G.G., Shea J.-E. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 054106.
28. Lu J., Vanden-Eijnden E. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 044109.
29. Sartori P., Pigolotti S. // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. № 041039.
30. Chiuchi D., Ferrare J., Pigolotti S. // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 062502.
31. Kemeny J.G., Snell J.L., Knapp A.W. Denumerable Markov chains. 1976. Springer. N.Y.
32. Levin D.A., Peres Y., Wilmer E.L. (2009). Markov Chains and Mixing Times. Providence, RI: Amer. Math. Soc. MR2466937.
33. Goutsias J., Jenkinson G. // Phys. Rep. 2013. V. 529. P. 199.
34. Sinai Ya.G. Introduction to Ergodic Theory. Princeton Univ. Press. Guilford. 1977.
35. Chirikov B.V. // Phys. Rep. 1979. V. 52. P. 263.
36. Zaslavsky G.M. Chaos in Dynamical Systems. Harwood. N.Y. 1985.
37. Gutzwiller M.C. Chaos in classical and quantum dynamics. 1990. Springer. Berlin.
38. Nakamura K. Quantum versus chaos. 1997. Kluwer Acad. Publ. Dordrecht.

УДК 535.37:543.426

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 3,5-ДИФЕНИЛ-8-CF₃-BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ С АМИНОФЕНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

© 2021 г. А. В. Гадомская^{a, b, *}, А. В. Невидимов^{a, b}, С. А. Товстун^{a, b}, О. В. Петрова^c, Л. Н. Собенина^c, Б. А. Трофимов^c, В. Ф. Разумов^{a, b, d}

^aИнститут проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

^cИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

^dЦентр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов, 7а, Москва, 119421 Россия

*E-mail: ann.gadomsky@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Обнаружено, что квантовый выход флуоресценции 3,5-дифенил-8-CF₃-BODIPY люминофоров с аминофенильными заместителями в ароматических растворителях сильно зависит от того, в каком положении находится аминогруппа анилина по отношению к положению присоединения к ядру молекулы BODIPY. Было выдвинуто и обосновано предположение о том, что причиной тушения *meta*-изомеров BODIPY является специфическое взаимодействие молекул люминофоров с ароматическими молекулами.

Ключевые слова: BODIPY, тушение, конформеры, люминесценция, Штерн–Фольмер

DOI: 10.31857/S0023119321030025

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что флуоресценция люминофоров на основе производных 4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) может сильно зависеть от полярности растворителя. Это связано с тем, что процессы излучения и поглощения света в этих молекулах сопровождаются внутримолекулярным переносом заряда и при этом может сильно изменяться дипольный момент молекулы.

Примером таких соединений являются исследованные в данной работе аминофенильные производные BODIPY, структуры которых приведены на схеме 1. В этих соединениях два атома фтора в положении 4 и группа CF₃ в положении 8 являются сильными акцепторами электрона, а аминофенильные заместители в положениях 3 и 5 проявляют значительные электронодонорные свойства, при этом внутримолекулярный перенос заряда для представленных на схемах 1 структур наиболее выражен для соединений **P1** и **P2**, в которых амино-

группа находится в *para*-положении по отношению к месту замещения по положениям 3 и 5.

В неполярных растворах алифатических углеводородов соединения **M1**, **M2**, **P1**, **P2** обладают высоким квантовым выходом флуоресценции, а вот в полярных растворителях эффективность люминесценции значительно уменьшается. Внутримолекулярное пространственное разделение зарядов, возникающее при фотовозбуждении красителей BODIPY, стабилизируется полярными апротонными растворителями, такими как 1,4-диоксан, этилацетат, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), и делает эти соединения практически нелюминесцирующими [1].

Резкое уменьшение квантового выхода люминесценции в полярных растворителях связывают с тем, что в результате сильного взаимодействия с дипольными молекулами растворителя происходит резкое понижение электронного уровня возбужденного состояния и это влечет за собой зна-

чительное увеличение константы безызлучательного перехода в основное состояние [2].

Вместе с тем квантовый выход люминесценции соединений **M1** и **M2**, в которых аминогруппа находится в *meta*-положении, в растворе ДМСО и подобных полярных растворителях уменьшается, но не так значительно, как это наблюдается для

соединений **P1** и **P2**. Это, по-видимому, связано с тем, что в силу меньшего взаимодействия соединений **M1** и **M2** с дипольными молекулами растворителя уровень возбужденного электронного состояния соединений **M1** и **M2** не так значительно понижается, как это имеет место для молекул **P1** и **P2**.

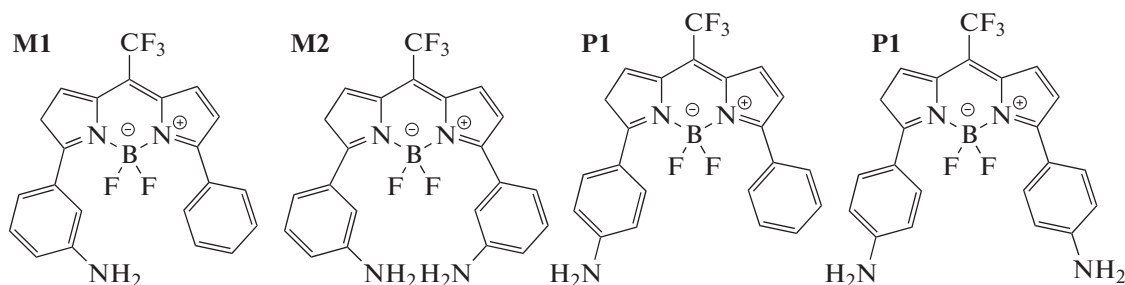


Схема 1. Производные 8-CF₃-BODIPY, исследованные в работе.

В данной работе было обнаружено, что в ароматических растворителях (бензол, толуол и *o*-ксилол) люминесцентные характеристики люминофоров очень сильно зависят от того, в каком положении находится аминогруппа анилина по отношению к положению присоединения к ядру молекулы BODIPY. В работе [3] было проведено специальное исследование влияния полярности, поляризуемости и pH растворителей на положение электронных спектров молекул с внутримолекулярным переносом заряда. Для объяснения особой роли ароматических растворителей был введен новый эмпирический показатель, так называемая величина диполярности (dipolarity, SdP), которая наряду с такими величинами как полярность и поляризуемость растворителя позволяет найти эмпирическое соответствие сдвигов полос поглощения и люминесценции молекул, в которых электронные переходы связаны с внутренним разделением зарядов. Не вдаваясь в детали, можно констатировать, что влияние ароматических растворителей тем больше, чем больше изменяется дипольный момент молекулы люминофора в результате перехода в возбужденное состояние. Однако в случае молекул BODIPY, соединения **M1**, **M2**, **P1**, **P2**, в ароматических растворителях (бензол, толуол и *o*-ксилол) наблюдается обратный эффект: люминесценция *meta*-изомеров (соединения **M1** и **M2**) тушится значительно сильнее, чем люминесценция *para*-изомеров (соединения **P1** и **P2**), хотя

внутримолекулярный перенос заряда в *meta*-изомерах гораздо меньше, чем в *para*-изомерах.

Таким образом, это anomальное поведение *meta*- и *para*-изомеров в ароматических растворителях нельзя объяснить внутримолекулярным переносом заряда. В частности, бесплодными будут попытки использовать понятие параметра диполярности, согласно которому бензол и толуол можно условно рассматривать как некоторый промежуточный случай между неполярным *n*-гексаном и полярными растворителями. В таком случае, тушение люминесценции *para*-изомера должно быть существенно больше, чем для *meta*-изомера, чего не наблюдается в эксперименте, подробности которого обсуждаются далее. Именно это противоречие и послужило мотивацией для постановки данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе были использованы следующие растворители: *n*-гексан (99%, HPLC, Scharlau), циклогексан (99%, Sigma-Aldrich), бензол (99%, Sigma-Aldrich), толуол (99.99%, HPLC, Fisher Scientific), *o*-ксилол (99%, Sigma-Aldrich). Все используемые реагенты и органические растворители дополнительной очистке не подвергались.

Спектральные измерения

Регистрацию спектров поглощения проводили на спектрофотометре “Shimadzu UV 3101PC”, спектров люминесценции — на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-6000”. Кинетики затухания люминесценции измерялись на времяразрешенном спектрофлуориметре “PicoQuant FluorTime 200”, в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 467 нм.

Квантовые выходы люминесценции определяли при оптической плотности образцов на длине волны возбуждения не более чем 0.1. В качестве стандарта для измерения квантового выхода люминесценции использовали этанольный раствор родамина 6Ж (квантовый выход в этанольном растворе равен 0.95% [4]). При вычислении квантового выхода люминесценции ККТ учитывались показатели преломления соответствующих растворителей [5].

Все спектральные и спектрально-кинетические измерения проводились при комнатной температуре в кварцевых флуоресцентных кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Спектральное разрешение при измерении люминесценции составляло 3 нм, а для образцов с низким квантовым выходом — 5 нм.

Спектры ЯМР ¹H (400 МГц), ¹³C (100 МГц), ¹⁵N (41 МГц) и ¹⁹F (377 МГц) регистрировали на приборе “Bruker Avance 400” в CDCl₃ и DMSO-d₆. Химические сдвиги приведены в м.д. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H осуществляли с помощью экспериментов COSY и NOESY. Резонансные сигналы атомов углерода установлены на основе экспериментов ¹H-¹³C HSQC и ¹H-¹³C HMBSC, значения δ ¹⁵N — на основе эксперимента 2D¹H-¹⁵NHMBSC. Химические сдвиги (δ) ¹H приведены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (7.27 м.д. для CDCl₃, 2.50 м.д. для DMSO-d₆), химические сдвиги в спектрах ¹³C — относительно пиков дейтерированных растворителей (77.1 м.д. для CDCl₃, 39.5 м.д. для DMSO-d₆), в спектрах ¹⁵N — относительно MeNO₂ (0.0 м.д.) и в спектрах ¹⁹F — относительно CFCl₃ (0.0 м.д.). Константы спин-спинового взаимодействия измеряли в герцах (Гц) по одномерным спектрам ¹H. ИК-спектры получали на спектрометре “Bruker IFS-25” (400–4000 см⁻¹, KBr). Микроанализ (C, H, N) проводили на приборе FlashEA 1112 CHNS-O/MAS (CHNAnalyzer). Содержание фтора определяли на спектрометре SPECOL 11 (CarlZeissJena, Germany). Температу-

ры плавления (без коррекции) определяли с помощью цифрового аппарата StuartScientificSMP3.

Квантово-химические расчеты для оптимизации геометрии структур в основном и возбужденном состояниях проводили с помощью свободно распространяемой программы ORCA [6, 7]. Для основного состояния применяли теорию функционала электронной плотности (DFT), для возбужденного состояния TD-DFT, с функционалом PBE0 и базисом 6-311G**. Для найденной геометрии проводили расчет матрицы вторых производных, чтобы удостовериться в истинности найденного минимума. Поиск геометрии возбужденного состояния начинали с найденной оптимальной геометрии основного состояния. Для найденных оптимальных геометрий рассчитывали энергию вертикальных переходов: из оптимизированного состояния S₀ в S₁ без изменения конфигурации ядер и из неоптимизированного состояния S₀ в оптимизированное состояние S₁ (также без изменения конфигурации ядер).

Молекулярно-динамические расчеты в программе NAMD [8] использовали для исследования геометрической структуры возможных комплексов BODIPY и бензола. Для этого рассматривали ячейку с периодическими граничными условиями, в центре которой располагали молекулу красителя, а остальное пространство заполняли бензолом. Заряды атомов молекулы красителя заимствовали из результатов квантово-химических расчетов [9]. Интегрирование классических уравнений движения производили по схеме Верле со скоростями с шагом интегрирования 1 фс, общая длина траектории молекулярной динамики составила 1.1 нс, из которых первые 0.1 нс проводили минимизацию энергии. Через каждые 100 шагов сохраняли текущие координаты всех атомов в файл траектории, из анализа которого отыскивали возможные структуры комплексов BODIPY с бензолом. Найденные структуры оптимизировали в программе ORCA, как описано выше.

Синтез люминофоров M1, M2, P1 и P2

Синтез люминофоров M1 и P1 подробно описан в статье [1].

Люминофоры M2 и P2 были получены впервые по методике [10] из 2-(3- и 4-аминофенил)пирролов 5a,b, которые были синтезированы из соответствующих ацетофеноноксидов и ацетилена по реакции Трофимова [11].

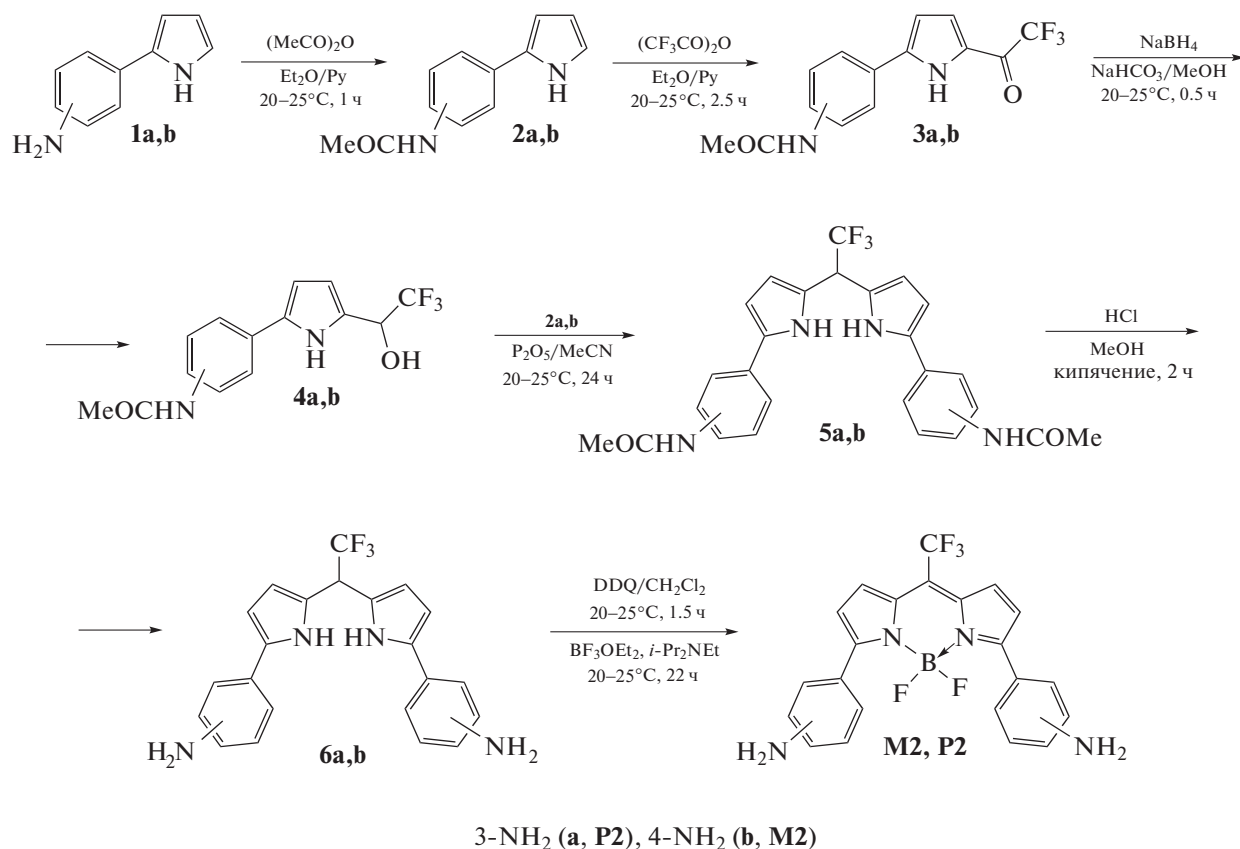


Схема 2. Схема синтеза люминофоров M2 и P2.

На схеме 2 представлены следующие стадии синтеза люминофоров M2 и P2: (i) защита аминогруппы 2-(3- и 4-аминофенил)пирролах 1a,b уксусным ангидридом; (ii) трифторацетилирование 2-(3- и 4-ацетидамофенил)пирролов 2a,b трифторуксусным ангидридом; (iii) восстановление 2-трифторацетилпирролов 3a,b с помощью NaBH₄; (iv) конденсация трифторметил(пиррол)этанолов 4a,b с 2-(3- и 4-ацетидамофенил)пирролами 2a,b; (v) снятие ацетидамидной защиты в дипиррометанах 5a,b и (vi) окисление/комплексобразование дипиррометанов 6a,b в люминофоры M2 и P2.

Синтез и спектральные свойства пирролов 1a,b–4a,b описаны в статье [1].

Синтез дипиррометанов 5a,b

Смесь пирролов 2a,b (0.200 г, 1.0 ммоль), 4a,b (0.298 г, 1.0 ммоль) и P₂O₅ (0.142 г, 1.0 ммоль) в MeCN (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем добавляли NaHCO₃ (0.101 г, 1.2 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч. Осадок отфильтровали и промывали MeCN (3 × 5 мл). Растворитель удаляли из фильтрата. Дипиррометан 5a,b выделили из осадка колоночной хроматографией (SiO₂,

элюент MeCN/*n*-гексан/CH₂Cl₂ в соотношении 20 : 1 : 1).

N,N'-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил-3,1-фенилен)]диацетамид (5a). Выход 0.226 г (47%), *T*_{пл.} 148–150°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆), δ: 11.35 (br s, 2 H, NH), 9.90 (br s, 2 H, NHCO), 7.79 (m, 2 H, H-2 Ph), 7.36 (m, 2 H, H-4 Ph), 7.28 (m, 4 H, H-5,6 Ph), 6.37 (m, 2 H, H-4), 6.22 (m, 2 H, H-3), 5.11 (q, *J* = 9.5 Гц, 1 H, CH), 2.06 (s, 6 H, Me).

ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ: 168.2, 139.5, 133.0, 131.5, 129.5, 125.4, 125.4 (q, *J* = 279.5 Гц, CF₃), 118.6, 117.0, 114.7, 109.3, 105.9, 42.1 (q, *J* = 30.1 Гц, CH), 23.9.

ЯМР ¹⁹F (377 МГц, CDCl₃), δ: –67.8 d (*J* = 9.6 Гц).

ЯМР ¹⁵N (41 МГц, DMSO-d₆), δ: –245.5 (*J* = 90.8 Гц, NHCO), –226.5 (¹*J*_{NH} = 95.5 Гц, NH).

ИК (KBr), ν: 3406, 3303, 3110, 2930, 1672, 1614, 1594, 1540, 1500, 1429, 1384, 1372, 1256, 1189, 1158, 1108, 1075, 1046, 882, 866, 775, 713, 690, 538 см^{–1}.

Вычислено для C₂₆H₂₃F₃N₄O₂ (480.49): C, 64.99; H, 4.83; F, 11.86; N, 11.66. Найдено: C, 64.72; H, 4.95; F, 11.68; N, 11.58.

***N,N'*-(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил-4,1-фенилен)диацетамид (5b).** Выход 0.207 г (43%), $T_{пл}$ 154–156°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆), δ: 11.23 (br s, 2 H, NH), 9.91 (br s, 2 H, NHCO), 7.55 (m, 8 H, H-2,3,5,6 Ph), 6.39 (m, 2 H, H-4), 6.18 (m, 2 H, H-3), 5.03 (q, $J = 9.7$ Гц, 1 H, CH), 2.04 (s, 6 H, Me).

ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ: 168.2, 137.3, 131.5, 127.7, 125.4 (q, $J = 279.3$ Гц, CF₃), 124.9, 123.9, 119.3, 109.3, 105.4, 42.2 (q, $J = 30.3$ Гц, CH), 24.0.

ЯМР ¹⁹F (377 МГц, CDCl₃), δ: -67.9 (d, $J = 9.7$ Гц).

ЯМР ¹⁵N (41 МГц, DMSO-d₆), δ: -246.5 ($J = 90.4$ Гц, NHCOMe), -226.9 ($J = 95.3$ Гц, NH).

ИК (KBr), ν: 3402, 3304, 2930, 1673, 1600, 1524, 1426, 1370, 1318, 1254, 1158, 1107, 831, 776 см⁻¹.

Вычислено для C₂₆H₂₃F₃N₄O₂ (480.49): C, 64.99; H, 4.83; F, 11.86; N, 11.66. Найдено: C, 64.78; H, 5.09; F, 11.63; N, 11.85.

Синтез дипиррометанов 6a,b

Раствор дипиррометана 5a,b (1.201 г, 2.5 ммоль) в MeOH (80 мл) кипятили в присутствии 15% HCl в течение 2 ч. После охлаждения к смеси добавляли воду (40 мл) и раствор NH₄OH (до pH ~ 7–8). Затем смесь экстрагировали CH₂Cl₂ (4 × 30 мл), осадки промывали водой (3 × 20 мл) и сушили над Na₂SO₄. Растворитель удалили и осадок очистили с помощью колоночной хроматографией (SiO₂, эфир), получив дипиррометан 6a,b.

3,3'-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пирроле-5,2-диил)дианилин (6a). Выход 0.888 г (90%), $T_{пл}$ 126–127°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆), δ: 11.19 (br s, 2 H, NH), 7.00 (m, 2 H, H-5 Ph), 6.79 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 6.41 (m, 2 H, H-4 Ph), 6.29 (m, 2 H, H-4), 6.16 (m, 2 H, H-3), 5.07 (q, $J = 9.8$ Гц, 1 H, CH), 5.01 (br s, 4 H, NH₂).

ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ: 148.7, 133.2, 132.3, 129.1, 125.5 (q, $J = 279.8$ Гц, CF₃), 124.8, 112.1, 111.9, 109.4, 109.1, 105.3, 42.0 (q, $J = 30.2$ Гц, CH).

ИК (KBr), ν: 3426, 3396, 2957, 2925, 2864, 1615, 1506, 1471, 1330, 1253, 1194, 1158, 1106, 864, 778, 691 см⁻¹.

Вычислено для C₂₂H₁₉F₃N₄ (396.42): C, 66.66; H, 4.83; F, 14.38; N, 14.13. Найдено: C, 66.39; H, 4.99; F, 14.27; N, 14.35.

4,4'-[(2,2,2-трифторэтан-1,1-диил)бис(1*H*-пиррол-5,2-диил)дианилин (6b). Выход 0.829 (84%), $T_{пл}$ 182–183°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆), δ: 10.93 (br s, 2 H, NH), 7.29 (m, 4 H, H-3,5 Ph), 6.56 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 6.15 (m, 2 H, H-4), 6.09 (m, 2 H, H-3), 5.06 (br s, 4 H, NH₂), 4.98 (q, $J = 9.9$ Гц, 1 H, CH).

ЯМР ¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ: 146.9, 132.6, 125.6 (q, $J = 280.3$ Гц, CF₃), 124.8, 123.7, 121.1, 114.1, 108.8, 103.1, 42.2 (q, $J = 30.3$ Гц, CH).

ИК (KBr), ν: 3430, 2925, 2825, 1622, 1600, 1524, 1479, 1333, 1258, 1158, 1105, 832, 778 см⁻¹.

Вычислено для C₂₂H₁₉F₃N₄ (396.42): C, 66.66; H, 4.83; F, 14.38; N, 14.13. Найдено: C, 66.58; H, 4.94; F, 14.25; N, 14.23.

Синтез BODIPY M2 и P2

Смесь дипиррометана 6a,b (0.595 г, 1.50 ммоль) и DDQ (2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона, 0.341 г, 1.50 ммоль) в CH₂Cl₂ (45 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Затем добавляли (*i*-Pr)₂NEt (1.939 г, 15.0 ммоль), полученный раствор перемешивали в течение 10 мин и затем в него по каплям добавляли BF₃·OEt₂ (3.193 г, 22.5 ммоль) в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 22 ч и разбавляли насыщенным раствором NaHCO₃, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные органические соли промывали водой (3 × 30 мл) и высушивали над K₂CO₃. После удаления растворителя из остатка, BODIPY M2 и P2 выделяли колоночной хроматографией (SiO₂, элюент *n*-гексан/эфир, градиент от 1 : 1 до 0 : 1 для 2a; *n*-гексан/CH₂Cl₂, градиент от 1 : 1 до 0 : 1 для 4b).

4,4-дифтор-3,5-бис(3-анилин)-8-трифторметил-4-бор-3a,4a-диаза-*s*-индацен (M2). Выход 0.061 г (9%), $T_{пл}$ 164–166°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ: 7.42 (m, 2 H, H-2 Ph), 7.21 (m, 4 H, H-5,6 Ph), 7.17 (m, 2 H, H-1,7), 6.75 (m, 2 H, H-2,6), 6.70 (m, 2 H, H-4 Ph), 3.75 (br s, 4 H, NH₂).

ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ: 162.2, 146.4, 133.4, 132.9, 130.1, 129.3, 126.5 (q, $J = 31.5$ Гц, C-8), 123.1, 122.8 (q, $J = 276.0$ Гц, CF₃), 120.2 (t, $J = 2.8$ Гц), 117.3, 115.9 (t, $J = 4.0$ Гц).

ИК (KBr), ν: 3442, 3371, 2924, 2859, 1620, 1566, 1509, 1474, 1421, 1306, 1269, 1225, 1135, 1085, 978, 902, 783 см⁻¹.

Вычислено для C₂₂H₁₆BF₃N₄ (442.20): C, 59.76; H, 3.65; B, 2.44; F, 21.48; N, 12.67. Найдено: C, 59.84; H, 3.48; F, 21.68; N, 12.79.

4,4-дифтор-3,5-бис(4-анилин)-8-трифторметил-4-бор-3a,4a-диаза-*s*-индацен (P2). Выход 0.093 г (14%), $T_{пл}$ 165–167°C.

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ: 7.81 (m, 4 H, H-2,6 Ph), 7.34 (m, 2 H, H-1,7), 6.71 (m, 2 H, H-2,6), 6.68 (m, 4 H, H-3,5 Ph), 4.00 (br s, 4 H, NH₂).

ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ: 160.5, 148.9, 133.4, 131.8, 131.7, 128.9, 123.2 (q, $J = 276.0$ Гц, CF₃), 123.0 (q, $J = 32.0$ Гц, C-8), 122.0, 114.6.

Таблица 1. Спектральные характеристики BODIPY в разных растворителях: положение пика поглощения ($\lambda_{\text{погл}}$) и люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}$), стоксов сдвиг ($\Delta\nu$), квантовый выход люминесценции (ϕ) и время жизни возбужденного состояния (τ)

№	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	$\Delta\nu$, см ⁻¹	ϕ	τ , нс
M1	<i>n</i> -гексан	598	632	895	0.53	5.16
	циклогексан	601	634	878	0.52	5.16
	бензол	605	636	810	0.011	5.34
	толуол	606	636	797	0.017	5.42
	ДМСО*	600	648	1180	0.0004	<0.1
M2	<i>n</i> -гексан	605	638	863	0.42	5.41
	циклогексан	607	642	920	0.43	5.41
	бензол	610	646	893	0.003	5.41
	толуол	612	652	991	0.002	5.35
P1	<i>n</i> -гексан	632	660	735	0.425	4.3
	циклогексан	635	665	729	0.40	4.3
	бензол	647	692	1044	0.19	2.1
	толуол	648	693	1056	0.21	2.2
	ДМСО*	676	754	1530	n.d.	< 0.1
P2	<i>n</i> -гексан	662	692	685	0.26	2.35
	циклогексан	665	696	691	0.24	2.35
	бензол	682	730	977	0.15	2.35
	толуол	685	730	961	0.19	2.3
F2*	<i>n</i> -гексан	592	622	820	0.8	6.29
	1,4-диоксан	594	630	950	0.83	5.89
	этилацетат,	592	626	940	0.82	6.13
	ацетонитрил	586	626	1090	0.84	6.43
	ДМСО	599	639	1030	0.71	5.08

* Данные взяты из работы [1].

ИК (KBr), ν : 3480, 3390, 3216, 2922, 2854, 1623, 1563, 1470, 1446, 1304, 1276, 1226, 1133, 1080, 907, 730 см⁻¹.

Вычислено для C₂₂H₁₆BF₅N₄ (442.20); С, 59.76; Н, 3.65; В, 2.44; F, 21.48; N, 12.67. Найдено: С, 59.94; Н, 3.38; F, 21.25; N, 12.87.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 сведены экспериментальные данные положения максимумов спектров поглощения и люминесценции, стоксовых сдвигов, квантовых выходов и времен жизни люминесценции. Кроме того, в таблице для сравнения приведены эти же характеристики для 3,5-дифенил-8-CF₃-BODIPY (**F2**) в различных растворителях и для **P1**, **M1** в полярном растворителе ДМСО, взятые из работы [1].

Во-первых, следует отметить, что электронодонорный характер аминифенильных заместителей хорошо проявляется в батохромном сдвиге спектров поглощения и люминесценции исследуемых соединений, измеряемых в неполярном рас-

творителе (*n*-гексан или циклогексан), по сравнению с соединением **F2**. Видно, что для *мета*-изомеров сдвиг значительно меньше ($\Delta\lambda_{\text{люм}} = 10$ нм и $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 16$ нм для **M1** и **M2**, соответственно), чем для *пара*-изомеров ($\Delta\lambda_{\text{люм}} = 38$ нм и $\Delta\lambda_{\text{люм}} = 70$ нм для **P1** и **P2** соответственно), при этом наличие двух аминифенильных заместителей смещает спектр люминесценции сильнее, чем один.

Стоксов сдвиг в неполярных растворителях, таких как *n*-гексан, примерно одинаков для всех этих соединений. То же относится и к величине квантового выхода люминесценции: в целом он достаточно высокий и находится в пределах 80–25%, при этом снижение наблюдается при сдвиге максимума люминесценции в длинноволновую область. В полярных растворителях, как это уже обсуждалось во введении, резкое падение люминесценции (в 10³–10⁴ раз) наблюдается для всех исследованных аминифенильных производных BODIPY. Важно отметить, что для *пара*-изомеров тушение люминесценции больше, чем для *мета*-изомеров, при этом квантовый выход лю-

минесценции **F2** остается практически неизменным даже в наиболее полярном растворителе ДМСО.

Во-вторых, обращает на себя внимание необычное влияние ароматических растворителей бензола и толуола на исследуемые аминифенильные производные BODIPY, о котором говорилось во введении. Если для *пара*-изомеров **P1** и **P2** в растворах бензола и толуола квантовый выход и время жизни фотолюминесценции незначительно меняются, то для *мета*-изомеров **M1** и **M2** тушение люминесценции происходит более чем в 100 раз, однако время жизни — не меняется. Как уже было сказано во введении, необычность этого влияния заключается в том, что *мета*-изомеры **M1** и **M2** характеризуются меньшей величиной внутримолекулярного переноса заряда при поглощении кванта света, чем *пара*-изомеры **P1** и **P2**. Это подтверждают данные табл. 1. Действительно, стоксов сдвиг и тушение люминесценции в полярном растворителе ДМСО значительно больше для *пара*-изомеров, чем для *мета*-изомеров, в то время как в ароматических растворителях (бензол и толуол) все ровно наоборот. Поэтому механизм тушения люминесценции в ароматических растворителях следует, видимо, искать в некотором специфическом взаимодействии, контролируемом структурным соответствием молекул растворителя и люминофора. Для более детального исследования механизма этого процесса были проведены измерения квантового выхода люминесценции растворов **M1**, **M2**, **P1**, **P2** в *n*-гексане в зависимости от концентрации добавляемых в раствор ароматических молекул: бензола, толуола, *о*-ксилола.

На рис. 1 для сравнения показано изменение относительного квантового выхода люминесценции *мета*- **M1** и *пара*-изомеров **P1** в зависимости от концентрации толуола. Добавление в раствор *n*-гексана всего 1 мольного процента толуола приводит к тушению люминесценции соединения **M1** на 40%, в то время как **P1** тушится всего лишь на 3.5%. Возможно, что специфическое взаимодействие толуола происходит для обоих соединений **M1** и **P1**. Однако, для соединения **P1** такое взаимодействие намного слабее. Измерение таких же концентрационных зависимостей для соединений **M1** и **P1** в случае добавления бензола и *о*-ксилола, а также и для соединений **M2** и **P2** при добавлении толуола, бензола и *о*-ксилола привели к качественно аналогичным результатам. Другими словами, люминесценция *мета*-изомеров при увеличении концентрации ароматических добавок тушится значительно сильнее, чем это имеет место в случае *пара*-изомеров.

На рис. 2 результаты двух серий экспериментов тушения люминесценции соединений **M1** и **M2** в растворах *n*-гексана в зависимости от моль-

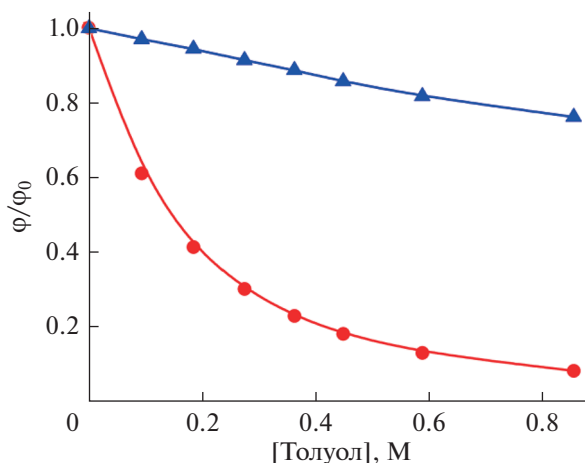


Рис. 1. Зависимость квантового выхода люминесценции соединений **M1** (кружки) и **P1** (треугольники) от концентрации толуола в *n*-гексане. Здесь ϕ_0 и ϕ — квантовые выходы люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно.

ной доли толуола представлены в координатах Штерна—Фольмера в предположении только динамического механизма тушения (рис. 2а) и смешанного тушения (рис. 2б), т.е. динамического и статического одновременно.

Динамическое тушение люминесценции описывается уравнением:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q],$$

где k_q — бимолекулярная константа скорости реакции динамического тушения возбужденного состояния молекулы люминофора; τ_0 — время затухания люминесценции в отсутствие тушителя; $[Q]$ — концентрация тушителя; $K_D = k_q \tau_0$ — штерн-фольмеровская константа динамического тушения. Статическое тушение — это когда молекула тушителя образует с молекулой люминофора нелюминесцирующий комплекс. В этом случае тушение люминесценции описывается уравнением:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + K_S [Q],$$

где K_S — константа равновесия химической реакции образования нелюминесцирующего комплекса. В обоих случаях концентрационная зависимость должна спрямляться в штерн-фольмеровских координатах: $\phi_0/\phi \rightarrow [Q]$. Как видно из рис. 2а, в нашем случае тушение люминесценции не описывается ни чисто динамическим, ни чисто статическим механизмом тушения. Если тушение происходит по смешанному механизму, то есть одновременно по двум механизмам, то зависимость ϕ_0/ϕ от концентрации тушителя является квадратичной [12]:

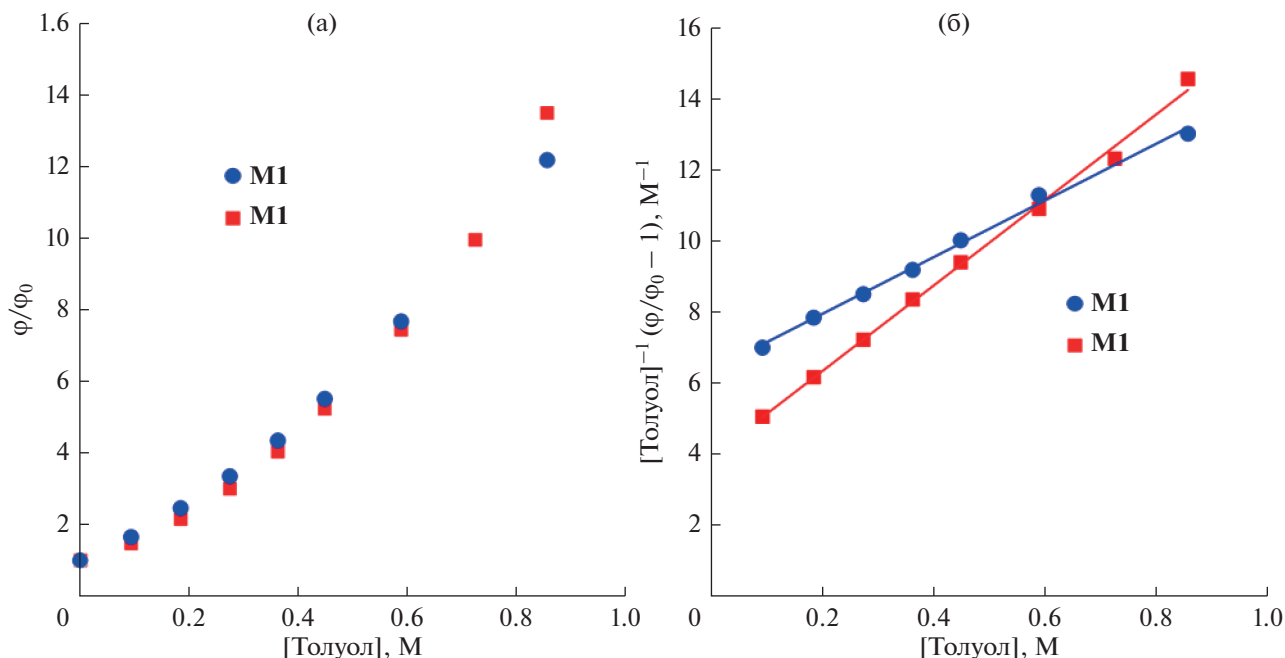


Рис. 2. Обработка экспериментальных данных соединений **M1** и **M2** по уравнению Штерна–Фольмера: (а) динамическое тушение, (б) смешанное тушение: динамическое и статическое.

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = (1 + K_S[Q])(1 + K_D[Q]). \quad (1)$$

В этом случае концентрационная зависимость должна спрямляться в координатах:

$$\frac{1}{[Q]} \left(\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 \right) \rightarrow [Q]. \quad (2)$$

Из рис. 2б видно, что экспериментальные данные неплохо спрямляются в координатах (2), т.е. для смешанного механизма тушения. Эти экспериментальные данные описываются уравнением (1) по методу наименьших квадратов с критерием достоверности $R^2 = 0.9994$ для соединения **M1** и $R^2 = 0.9991$ для **M2**. Нетрудно заметить, что тангенс угла наклона линейных функций на рис. 2б определяет произведение констант динамического и статического тушения, а точка пересечения с осью ординат – сумму этих констант. Для **M1** решение соответствующего квадратного уравнения позволяет определить значения констант с точностью до перестановки: $K_D = 5.5$, $K_S = 1.3 \text{ [M}^{-1}]$ ($K_S = 5.5$, $K_D = 1.3 \text{ [M}^{-1}]$). Для **M2** вещественных решений для констант нет. Следовательно, для люминофора **M2** с двумя аминифенильными группами механизм тушения является более сложным.

В качестве рабочей гипотезы было сделано предположение, что тушение люминесценции молекулы люминофора **M2** с двумя аминифенильными группами может происходить в результате образования двух комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, т.е. мо-

лекула люминофора может образовывать комплекс как с одной, так и с двумя молекулами тушителя. На рис. 3 показана структура таких комплексов. Комплексы образуются в результате одновременного взаимодействия бензольного кольца с аминогруппой и атомами фтора.

Если принять эту гипотезу о наличии двух комплексов, то зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации тушителя будет иметь вид:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q] + K_S K_{S2}[Q]^2), \quad (3)$$

где K_{S2} – константа равновесия в реакции между комплексом 1 : 1 и второй молекулой тушителя. Экспериментальные данные для **M2** удалось описать уравнением (3) с критерием достоверности $R^2 = 0.9994$. Решение соответствующего кубического уравнения дает единственный и однозначный набор значений констант равновесия $K_D = 3.6$, $K_S = 1.9$, $K_{S2} = 0.74 \text{ [M}^{-1}]$. Найденные значения констант тушения неплохо согласуются со значениями $K_D = 5.5$, $K_S = 1.3 \text{ [M}^{-1}]$ для соединения **M1**.

Таким образом, казалось бы, гипотеза о возможности образования двух комплексов позволяет интерпретировать полученные экспериментальные данные, однако при этом возникает другая проблема. Дело в том, что независимо от механизма статического тушения люминесценции, экспериментальные данные по сокращению времени жизни возбужденного состояния от концентрации тушителя должны спрямляться в штерн–фольмеровских

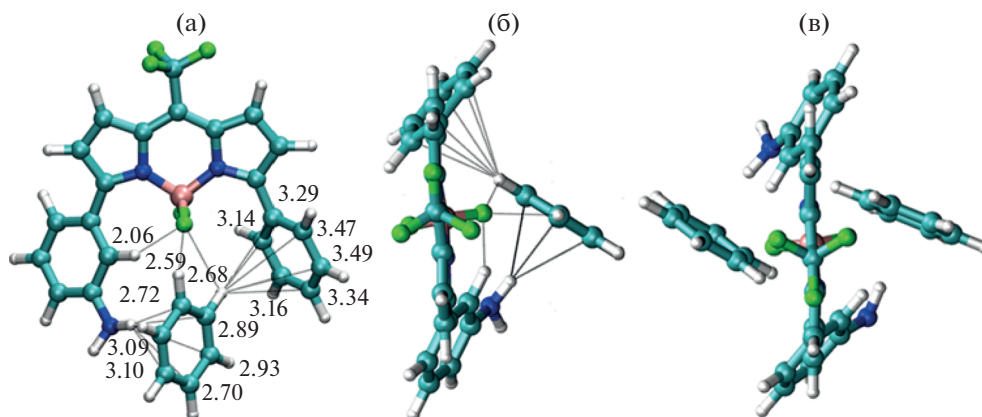


Рис. 3. Структура комплексов бензола с **M1** состава 1 : 1 фронтальный вид (а) и вид сверху (б); комплекс **M2** с бензолом состава 1 : 2 (в).

координатах, но как будет показано далее, это не наблюдается. Поэтому мы обратились к более детальному исследованию кинетики затухания люминесценции в зависимости от концентрации толуола и длины волны наблюдения.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что для *para*-изомеров **P1** и **P2** кинетика затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер и с уменьшением квантового выхода люминесценции при переходе от *n*-гексана к ароматическому растворителю наблюдается закономерное сокращение времени жизни люминесценции (см. табл. 1), в то время как для *meta*-изомеров **M1** и **M2** наблюдается сложная биэкспоненциальная кинетика затухания люминесценции. Рассмотрим полученные данные для этих соединений более подробно.

На рис. 4 показано влияние добавок бензола, толуола и *o*-ксилола на вид кривых кинетики затухания люминесценции соединений **M1** и **M2** в *n*-гексане. Видно, что в чистом *n*-гексане кривые для обоих соединений являются почти моноэкспоненциальными, в то время как добавки толуола значительно усложняют их вид. Такой вид кривых, полученных в присутствии толуола, может быть связан с тем, что каждое из исследуемых соединений **M1** и **M2** представляет из себя смесь двух люминофоров, а ароматические молекулы (бензол, толуол и *o*-ксилол) проявляет свойства тушителя только по отношению к одному из них. В случае с **M1** и **M2** проявление подобного рода “двухкомпонентности” может быть связано, например, с тем, что оба соединения присутствуют в растворе в виде по крайней мере двух различных конформеров.

Другую альтернативу, связанную с возможным наличием неконтролируемой примеси люминесцирующих молекул близкого строения, мы рассмотрим отдельно в конце работы.

Для упрощения дальнейшей обработки экспериментальных данных было принято допущение, что каждое из соединений **M1** и **M2** присутствует только в двух конформерах, одна из которых взаимодействует с тушителем, а другая – нет. В этом случае для обработки кинетических кривых спада люминесценции можно использовать следующее уравнение:

$$PL(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (4)$$

где PL – интенсивность люминесценции, t – время после импульсного возбуждения, τ_1 и τ_2 – время жизни люминесценции для 1го и 2го люминесцирующего конформера, соответственно, A_1 и A_2 – предэкспоненциальные множители, которые определяют относительный вклад для 1го и 2го конформера соответственно.

Численные значения времен жизни и предэкспоненциальных множителей, полученные путем обработки кинетических кривых затухания люминесценции по уравнению (4), представлены в табл. 2. Видно, что концентрационные зависимости для соединений **M1** и **M2** хорошо описываются уравнением (4). Однако, для соединения **M1** с одной аминогруппой мы получаем с хорошей достоверностью два времени жизни τ_1 и τ_2 уже при первой же добавке толуола, в то время как для соединения **M2** это наблюдается начиная с концентрации толуола 0.45 М. Это связано по-видимому с тем, что в соединении **M2** второй компоненты, которая не тушится толуолом, гораздо меньше по отношению к первой компоненте (которая тушится), чем это имеет место для соединения **M1**.

Для того чтобы получить дополнительную информацию об этих формах люминофора, были проведены измерения время-разрешенных спектров люминесценции (TRES – time-resolved emission spectroscopy) при концентрации толуола в *n*-гексане равной 0.86 М.

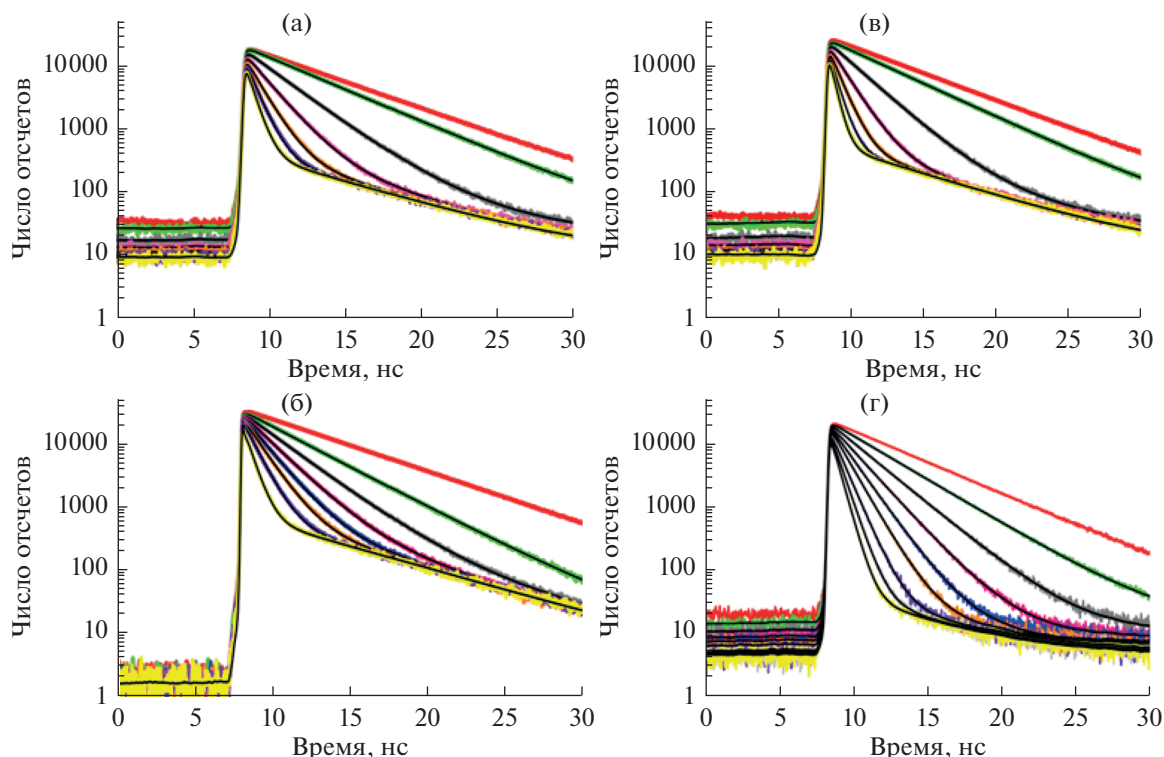


Рис. 4. Экспериментальные данные кинетики затухания люминесценции для соединения **M1** в зависимости от добавки бензола (а), толуола (б), *o*-ксилола (в) и для **M2** в зависимости от добавки толуола (г). Верхняя (красная) кривая на каждом рисунке относится к кинетике затухания люминесценции в чистом *n*-гексане. Длина волны возбуждения 470 нм, кинетики регистрировались в максимуме люминесценции на длине волны 632 нм. Сплошные черные кривые – обработка экспериментальных данных в соответствии с формулой (4).

Данные TRES получают путем измерения набора кинетик спада люминесценции, снятых на разных длинах волн наблюдения, которые представляют собой функцию двух переменных $PL(\lambda, t)$, где λ – длина волны наблюдения люминесценции. В случае смеси двух различных люминофоров функция $PL(\lambda, t)$ представляется в виде:

$$PL(\lambda, t) = \xi_1 g_1(\lambda) e^{-t/\tau_1} + \xi_2 g_2(\lambda) e^{-t/\tau_2}, \quad (5)$$

где $g_1(\lambda)$ и $g_2(\lambda)$ – нормированные спектры люминесценции двух предполагаемых форм люминофора, ξ_1 и ξ_2 их относительные мольные доли.

На рис. 5 представлены результаты разложения экспериментальных данных по формуле (5). Видно, что для соединения **M1** и **M2** при концентрации толуола в *n*-гексане равной 0.85 М имеются две люминесцирующие формы люминофора, спектры которых незначительно отличаются, однако время жизни возбужденных состояний этих форм отличается на порядок.

Можно предположить, что две формы люминофора – это два конформера молекулы люминофора, показанные на рис. 5. Конформеры отличаются друг от друга взаимным расположением аминогруппы и BF_2 -группы ядра BODIPY. Переход одного конформера в другой происходит в результате вращения аминифенильной группы во-

круг одинарной связи, по которой она присоединена к ядру BODIPY в положении 3 или 5. Из рис. 6 видно, что комплекс молекулы BODIPY с ароматической молекулой может образовываться только для *meta*-изомеров А-конформера.

Если предположить, что В-конформер не тушится ароматической молекулой (то есть не образует соответствующий комплекс), а А-конформер тушится и статически и динамически, то зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации тушителя будет определяться следующим уравнением:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \frac{(K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2}{1 + K_B (1 + K_D [Q])}, \quad (6)$$

где K_B – константа равновесия между конформерами. Определить по спектральным данным константу K_B с приемлемой точностью не удастся, поскольку уже при $K_B = 0$ получается хорошая подгонка экспериментальных данных по формуле (6). Вместо этого можно использовать данные по кинетикам тушения, представленные на рис. 4, и в таблице 2. Из табл. 2 было получена константа равновесия $K_B \approx 0.03$, низкое значение которой означает, что константы K_D , K_S почти не изменяются при введении в модель второго конформера.

Таблица 2. Численные значения времен жизни и предэкспоненциальных множителей, полученные в результате обработки кинетик затухания люминесценции соединений **M1** и **M2** по уравнению (4)

	Конц. бензола	τ_1 , нс	τ_2 , нс	A_1	A_2	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
M1	0	5.14 ± 0.1	—	20126	—	1	—
	0.04	4.3 ± 0.8	—	19905	—	1	—
	0.22	2.4 ± 0.03	6.1 ± 1.5	17274	446	0.97	0.03
	0.45	1.5 ± 0.04	5.5 ± 0.7	15074	559	0.96	0.04
	0.67	1.0 ± 0.01	5.8 ± 0.5	13257	462	0.97	0.03
	0.90	0.7 ± 0.02	6.0 ± 0.3	11911	426	0.97	0.03
	1.12	0.5 ± 0.01	5.9 ± 0.2	10975	426	0.96	0.04
	M1	Конц. толуола	τ_1 , нс	τ_2 , нс	A_1	A_2	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
0		5.30 ± 0.2	—	35647	0	1	0
0.09		3.4 ± 0.2	7.0 ± 5.1	33292	460	0.99	0.01
0.18		2.4 ± 0.1	6.8 ± 2.4	30901	613	0.98	0.02
0.27		1.8 ± 0.1	6.3 ± 1.4	28821	750	0.97	0.03
0.36		1.4 ± 0.04	6.3 ± 1.1	26955	747	0.97	0.03
0.45		1.2 ± 0.1	6.2 ± 1.1	25173	754	0.97	0.03
0.59		0.9 ± 0.04	6.2 ± 0.8	23164	732	0.97	0.03
0.86	0.6 ± 0.1	6.2 ± 0.9	18812	729	0.96	0.04	
M1	Конц. о-ксилола	τ_1 , нс	τ_2 , нс	A_1	A_2	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
	0	5.05 ± 0.2	—	27726	—	1	—
	0.03	4.1 ± 0.1	—	25570	—	1	—
	0.17	2.1 ± 0.03	6.6 ± 1.4	23160	415	0.98	0.02
	0.33	1.6 ± 0.01	6.0 ± 0.4	20839	541	0.97	0.03
	0.50	0.7 ± 0.01	6.1 ± 0.2	19060	565	0.97	0.03
	0.66	0.5 ± 0.01	6.0 ± 0.3	17442	552	0.97	0.03
	0.83	0.4 ± 0.01	6.0 ± 0.2	16236	562	0.97	0.03
M2	Конц. толуола	τ_1 , нс	τ_2 , нс	A_1	A_2	$A_1\tau_1/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$	$A_2\tau_2/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$
	0	4.58 ± 0.2	—	14486	0	1	0
	0.09	3.3 ± 1.6	3.3 ± 3.7	14031	335	0.98	0.02
	0.18	2.4 ± 1.3	3.4 ± 7.5	13052	112	0.99	0.008
	0.27	1.8 ± 0.04	3.9 ± 4.6	12565	213	0.98	0.02
	0.36	1.3 ± 0.03	2.9 ± 7.7	11944	52	0.996	0.004
	0.45	1.1 ± 0.02	4.4 ± 5.9	11535	40	0.996	0.003
	0.59	0.8 ± 0.01	5.2 ± 3.1	10691	37	0.996	0.003
0.86	0.5 ± 0.02	5.2 ± 2.5	9438	22	0.998	0.002	

При добавлении второго конформера в модель для соединения **M2** и выполнении аналогичной процедуры по аппроксимации кинетических кривых (см. рис. 4 и табл. 2) получаем значение константы $K_B \approx 0.003$. В этом случае введение в модель второго конформера также не приводит к изменению констант тушения K_D , K_S , K_{S2} .

Были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры исследованных соеди-

нений и компьютерное моделирование молекул BODIPY и их комплексов с бензолом.

Чтобы понять, какие вообще могут быть комплексы, сначала использовали метод молекулярной динамики, в котором молекула красителя была окружена $\approx 10^3$ молекулами бензола. В течение 1000 нс наблюдали за системой и отмечали наиболее устойчивые мотивы взаимодействия красителя с бензолом. Далее для найденных претендентов в комплексы проводили оптимизацию

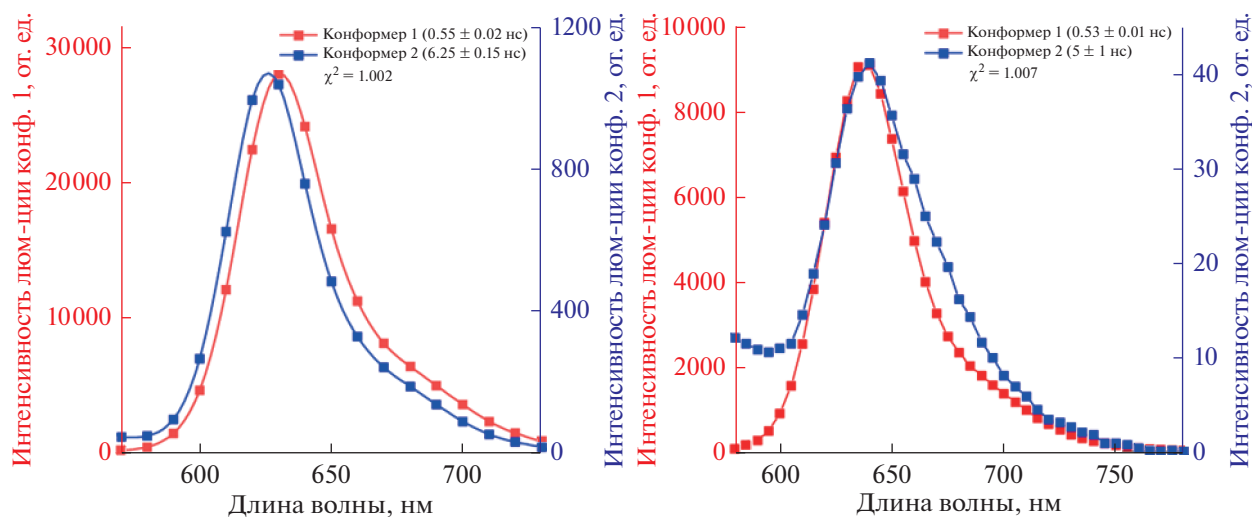


Рис. 5. Спектры люминесценции двух форм для соединений **M1** (слева) и **M2** (справа), полученные из разложения матрицы TRES на две компоненты по формуле (5).

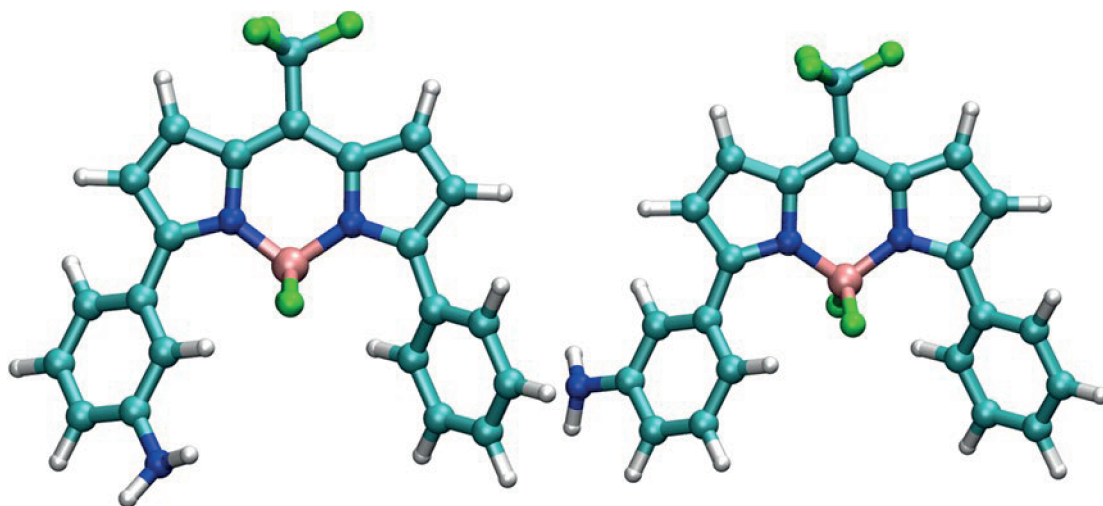


Рис. 6. Два конформера молекулы **M1**: *A*-конформер (слева) и *B*-конформер (справа), отличающиеся разной ориентацией аминогруппы.

геометрии в квантово-химической программе. В результате для комплексов **M1** с бензолом получены несколько стабильных структур, характеризующиеся расположением бензола — в своеобразной полости, образованной группой BF_2 , с аминифенильным и фенильным кольцами. Взаимодействие происходит с одним или двумя атомами водорода фенильных колец с атомами фторами, а также всех шести атомов углерода с атомом водорода NH_2 -группы. Наибольший выигрыш энергии составляет 5 ккал/моль для структуры, показанной на рис. 6. Аналогичное строение имеют и комплексы с одной или двумя молекулами бензола для красителя **M2**. При этом наибольший выигрыш энергии составляет около 11 ккал/моль,

что вполне согласуется с невысокими численными значениями K_S , K_{S2} .

Для иных расположений бензола вблизи молекул **M1** и **M2**, а также для молекул **P1** и **P2** образования устойчивых структур “BODIPY-бензол” обнаружить не удалось. Поэтому, если комплексы **M1** и **M2** с бензолом и образуются, то их строение должно описываться структурами, показанными на рис. 6, и обусловлено специфическим взаимодействием тушителя с красителем.

Из табл. 3 видно, что в результате специфического взаимодействия молекулы бензола с *meta*-изомерами уменьшается энергия вертикальных переходов $S_0 \rightarrow S_1$. При этом молекула бензола стабилизирует состояние с большим дипольным

Таблица 3. Характеристики комплексов с бензолом молекул **M1** и **M2** в основном и возбужденном (*) состояниях

	M1 + 1бензол		M2 + 1бензол		M2 + 2бензола	
$\angle\text{Ph-ядро}$	33	46	33	42	35	45
$\angle\text{Ph-ядро}^*$	71	42	69	37	68	40
$\angle\text{NH}_2$	22		23	25	24	22
$\angle\text{NH}_2^*$	6		7	30	6	29
$\mu_{\text{опт}} \rightarrow \mu^*, \text{D}$	1.9 \rightarrow 26.1		3.0 \rightarrow 27.2		2.7 \rightarrow 26.5	
$\mu_{\text{опт}}^* \rightarrow \mu, \text{D}$	26.3 \rightarrow 3.3		26.9 \rightarrow 3.5		26.8 \rightarrow 3.2	
$S_{0,\text{опт}} \rightarrow S_1, \text{eV}$	1.95		2.01		2.00	
$S_0 \rightarrow S_{1,\text{опт}}, \text{eV}$	0.89		0.95		0.88	
$q(\text{N})_{\text{опт}}, e^-$	-0.49		-0.49	-0.49	-0.49	-0.49
$q(\text{N})^*, e^-$	-0.17		-0.18	-0.49	-0.18	-0.49
$q(\text{N})_{\text{опт}}^*, e^-$	-0.23		-0.22	-0.48	-0.23	-0.49
$q(\text{N}), e^-$	-0.51		-0.51	-0.48	-0.51	-0.49

моментом. Ниже представлены диаграммы энергетических уровней для индивидуальных красителей и их комплексов с бензолом для **M1** (рис. 7) и **M2** (рис. 8).

В заключение вернемся к обсуждению упомянутой выше альтернативы объяснения наблюдаемых экспериментальных данных, связанную с возможным наличием неконтролируемой примеси люминесцирующих молекул близкого строения.

Действительно, в процессе синтеза соединения **M1** возможно не полностью избавились от соединения 3-(3-ацетидафенил)-5-фенил-8-CF₃-BODIPY, спектрально-люминесцентные свойств которого были ранее описаны в статье [1]. Однако, для соединения **M2** прямых свидетельств наличия неконтролируемой люминесцирующей примеси у нас нет. Тем не менее категорически отметить такую альтернативу тоже нельзя. Поэтому мы рассматриваем

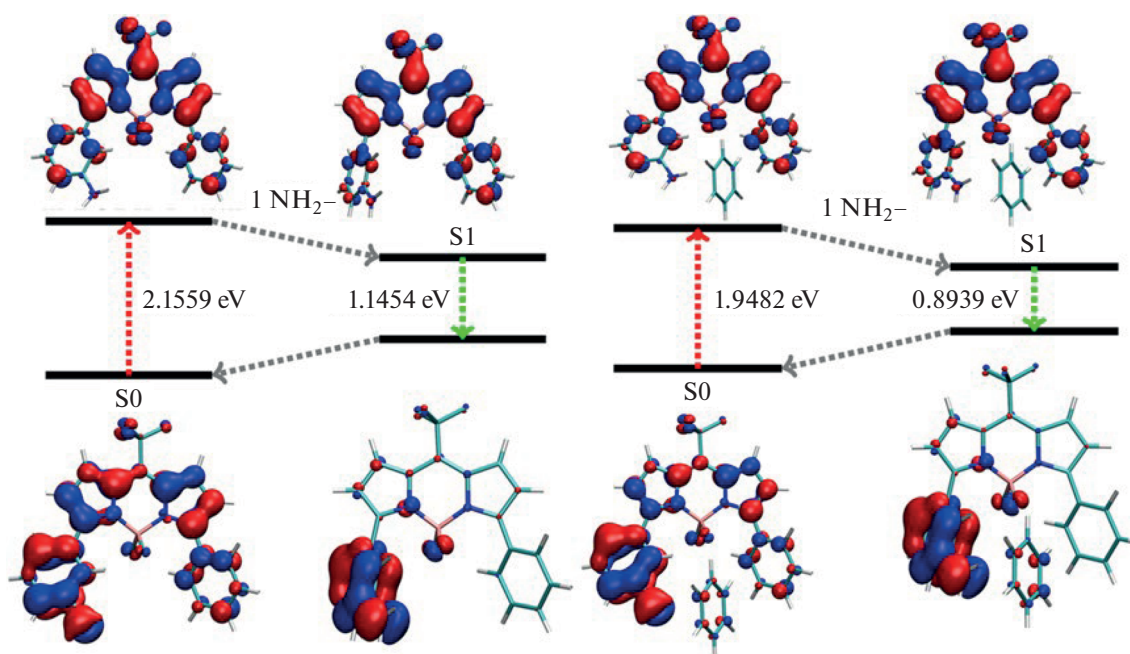


Рис. 7. Энергетические переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и молекулярные орбитали НОМО–LUMO в **M1** (слева) и комплексе **M1**–бензол (справа).

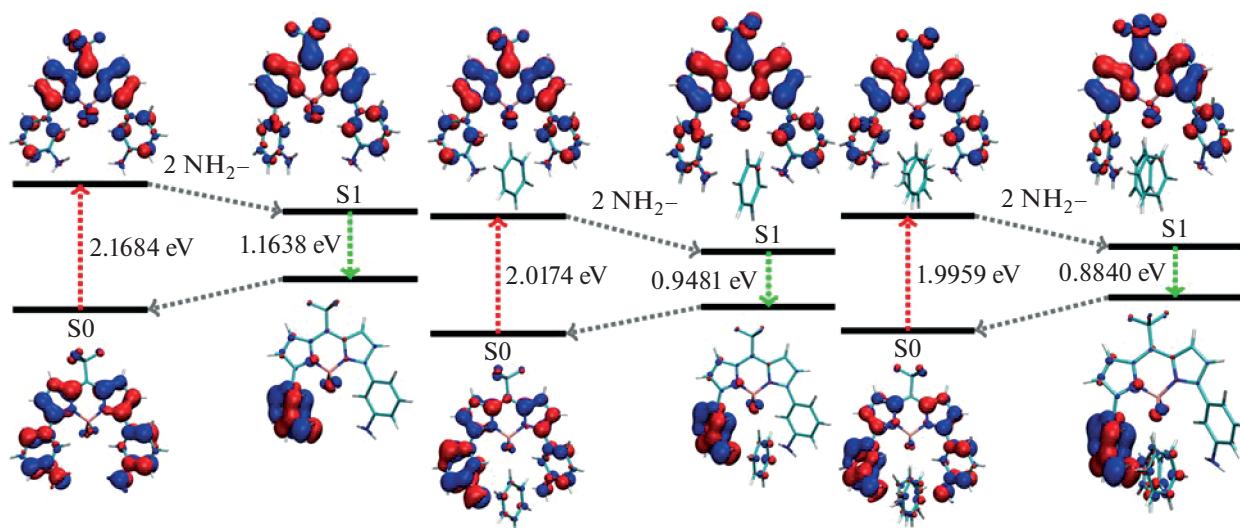


Рис. 8. Энергетические переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и молекулярные орбитали НОМО–ЛУМО в **M2** (слева) и комплексах **M2**–бензол (1:1 по центру, 1 : 2 справа).

предложенную трактовку наблюдаемых экспериментальных данных как возможную гипотезу, так как прямых экспериментальных доказательств наличия конформеров соединений **M1** и **M2** у нас тоже нет.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что люминесценция рассмотренных в работе производных красителя **VODIPY** с положением аминогруппы в *meta*-положении чувствительна к присутствию ароматических неполярных соединений в смеси с другими неполярными соединениями. Заметные изменения спектральных свойств красителя наступают при мольной доле бензола или толуола в их смеси с *n*-гексаном ниже 1%. Причиной такого резкого изменения спектральных свойств могут являться комплексы, которые формируются между *meta*-изомерами и ароматической молекулой. Энергия формирования таких комплексов близка к энергии обычной водородной связи (3 ккал/моль), что делает их достаточно устойчивыми при комнатной температуре.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119070790003-7 и поддержана правительством России (Соглашение № 074-02-2018-286) и Российским Научным Фондом (Проект № 19-73-10063).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrushenko K.B., Petrushenko I.K., Petrova O.V., Sobenina L.N., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 852.
2. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
3. Catalan J. // J. Phys. Chem. B 2009. V. 113. P. 5951.
4. Magde D., Wong R., Seybold P.G. // Photochem. Photobiol. 2002. V. 75. P. 327.
5. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. (Parker C.A. Photoluminescence of solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry. Amsterdam–London–New York: Elsevier Pub. Co., 1968.)
6. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
7. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2017. V. 8. P. e1327.
8. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
9. Nevidimov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2020 V. 5. P. 951.
10. Sobenina L.N., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Petrushenko K.B., Ushakov I.A., Clavier G., Meallet-Renault R., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Org. Lett. 2011. V. 13. P. 2524.
11. Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Yu., Sobenina L.N. Chemistry of Pyrroles, CRC Press Taylor&Fransis Group, Boca Raton. 2014. 398 p.
12. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edn. Springer, 2006. 954 pp.
13. Treibs A., Kreuzer F.-H. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1968. V. 718. P. 208.
14. Monsma F.J., Barton A.C., Kang H.C., Brassard D.L., Haughland R.P., Sibley D.R. // J. Neurochem. 1989. V. 52. P. 1641.
15. Golovkova T.A., Kozlov D.V., Neckers D.C. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 5545.
16. McCusker C., Carroll J.B., Rotello V.M. // Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 996.
17. Hattori S., Ohkubo K., Urano Y., Sunahara H., Nagano T., Wada Y., Tkchanko N.V., Lemmetyinen H., Fukuzumi S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15368.
18. Boens N., Verbelen B., Dehaen W. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 6577.

УДК 535.373+541.572.53

ДОЛГОЖИВУЩАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА В КОМПЛЕКСАХ “АРЕН–БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИН–УГЛЕВОДОРОД”

© 2021 г. В. Б. Назаров^{a, *}, В. Г. Авакян^{b, **}, М. В. Алфимов^{b, c}^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия^bЦентр фотохимии РАН, ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия^cФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт” (Государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700 Россия

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

**E-mail: avak@photonics.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 05.11.2020 г.

Изучена фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) аренов нафталина-d8 и фенантрена в комплексах с β-циклодекстрином (βЦД) в присутствии третьего компонента *трет*-бутилбензола или *пара-трет*-бутилтолуола, обеспечивающих появление долгоживущей ФКТ аренов. Время жизни τ_{ph} ФКТ нафталина-d8 в комплексах нафталин-d8–βЦД–*трет*-бутилбензол и нафталин-d8–βЦД–*пара-трет*-бутилтолуол составляет 14 с и 4.8 с соответственно, в присутствии кислорода и увеличивается до 16.4 с и 6.6 с после его удаления. Константы скорости тушения кислородом фосфоресценции в этих комплексах составляют 34.4 и 76 М⁻¹ с⁻¹, соответственно, что указывает на высокую степень изоляции нафталина-d8 от кислорода в супрамолекулярной системе на основе βЦД. Для фенантрена в комплексе фенантрен – βЦД – *трет*-бутилбензол в присутствии кислорода максимальное значение τ_{ph} ФКТ составило 2.4 с. Кривая затухания ФКТ арена в присутствии кислорода всегда является суперпозицией двух экспонент, что является общим свойством таких трехкомпонентных комплексов и свидетельствует о наличии двух типов фосфоресцирующих комплексов, предположительные структуры которых рассчитаны методами квантовой химии. Механизм тушения кислородом ФКТ арена обсуждается с привлечением данных по структуре комплексов, рассчитанных методами квантовой химии.

Ключевые слова: супрамолекулярный комплекс, циклодекстрин, время жизни фосфоресценции, фосфоресценция при комнатной температуре, нафталин-d8, фенантрен, изоляция арена от кислорода, квантово-химические расчеты, методы PM3 и PM6-DH+

DOI: 10.31857/S0023119321020091

ВВЕДЕНИЕ

Явление фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) привлекает интерес исследователей, о чем свидетельствуют последние публикации на эту тему [1–4]. Это явление может использоваться в фотовольтаике [5], органических светодиодах [6] и хемосенсорах [7, 8]. Особый интерес в этой области представляют образующиеся за счет самосборки ароматические супрамолекулярные системы типа гость–хозяин, которые обладают ФКТ в присутствии кислорода, являющегося основным тушителем фосфоресценции. Впервые ФКТ с временами жизни до 3 с в присутствии кислорода наблюдали в аренах (А), заклю-

ченных в кристаллический βЦД или в составе комплекса А–βЦД–циклогексан [9]. Наиболее успешно задача получения долгоживущей ФКТ в присутствии кислорода была решена в супрамолекулярных комплексах нафталин-d8 (Н)–βЦД–адамantan [10] и Н–βЦД–производные адамантана [11], причем максимальное время жизни $\tau_{ph} = 11.9$ с при 20°C принадлежало комплексу с добавленным диадантаном.

Время жизни фосфоресценции арена определяется зависимостью:

$$\tau_{ph} = 1/(k_{ph} + k_{nr} + k_q[O_2]), \quad (1)$$

где k_{ph} , k_{nr} и k_q – константы скоростей излучательного перехода, безызлучательного процесса и ту-

шения кислородом соответственно. Максимальное время жизни фосфоресценции **A** соответствует минимальным значениям k_{nr} и k_q , что достигается, например, в жестких стеклообразных растворах арена при 77 К, в которых подавлена диффузия кислорода.

Для количественного сравнения долгоживущей ФКТ **A** в различных комплексах необходимо знать все составляющие уравнения (1). Используя его, ранее [9] для вычисления константы k_q была получена формула $k_q = (1/\tau_{+O_2} - 1/\tau_{-O_2})/[O_2]$, где τ_{+O_2} и τ_{-O_2} – время жизни фосфоресценции в присутствии кислорода и после его удаления, соответственно, и $[O_2] = 2.9 \times 10^{-4}$ – концентрация в кислороде в водной суспензии комплекса при комнатной температуре [12]. Для вычисления константы k_{nr} мы использовали формулу $k_{nr} = 1/\tau_{-O_2} - 1/\tau_{77}$, полагая, что τ_{-O_2} принадлежит комплексу с удаленным кислородом и $\tau_{77} = 1/k_{ph}$. Поскольку максимальное время жизни фосфоресценции арена $\tau_{77} = 25.1$ с наблюдали для замороженного до 77 К комплекса **H**– β ЦД–циклогексан [13], это значение было использовано для расчета констант k_{nr} . Важно отметить, что системы, изученные в [9–11], не содержат тяжелого атома. Это свидетельствует о том, что в них величина спин-орбитального взаимодействия вполне достаточна для обеспечения эффективной интеркомбинационной конверсии возбуждения с синглетного уровня S_1 **A** на его триплетный уровень T_1 , с которого затем происходит излучение.

Ранее механизм тушения кислородом ФКТ арена в [9–11] не рассматривался. На основании квантово-химических расчетов был сделан вывод, что адамантан и его производные, кроме создания жесткого окружения вокруг **H**, снижавшего константу скорости безызлучательных процессов k_{nr} , играли в этих комплексах еще роль “пробок”, которые изолировали **H** в полости димера β ЦД от контакта с кислородом.

Целью данной работы было создание на основе комплекса **H**– β ЦД–третье соединение (**M**) супрамолекулярной системы, обладающей максимальным временем жизни ФКТ **H** в присутствии кислорода. В качестве **M** были изучены *трет*-бутилбензол (тББ), *пара-трет*-бутилтолуол (тБТ). Предполагалось, что *трет*-бутильный заместитель в этих соединениях, аналогично адамантану [10] или диадамантилу [11], создаст плотное окружение вокруг **H** в полости β ЦД и благодаря большому объему будет препятствовать проникновению кислорода внутрь полости, затрудняя тушение, что позволит наблюдать долгоживущую ФКТ **H** в присутствии O_2 . Ранее такой эффект *трет*-бутильного заместителя был обнаружен у 4'-*трет*-бутилацетофенона (тБА), использованного в качестве **M** при исследовании процесса Т-Т переноса

возбуждения в супрамолекулярном комплексе **H**– β ЦД–тБА [14]. Тогда наличие ФКТ **H** с $\tau_{ph} = 4.7$ с в присутствии O_2 явилось доказательством внутрикомплексного Т-Т переноса энергии. Выбор дейтерированного нафталина позволил исследовать в широких пределах время жизни ФКТ **H** в его супрамолекулярных комплексах разной структуры с β ЦД. Механизм тушения кислородом ФКТ арена обсуждается с привлечением данных по структуре комплексов, рассчитанных методами квантовой химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества и образцы. Нафталин-d8 (**H**) (“Изотоп”) очищали возгонкой. Для приготовления комплексов использовали дважды дистиллированную воду, без дополнительной очистки β ЦД (“Aeros organics”), *трет*-бутилбензол (тББ), *пара-трет*-бутилтолуол (тБТ), фенантрен (**Ф**) (“Реахим” марки ХЧ). Комплекс **H**@ β ЦД готовили путем добавления β ЦД к разбавленному вдвое насыщенному водному раствору **H**. После добавления к получившемуся **H**@ β ЦД тББ или тБТ кювету с образцом помещали на 1 ч в термостат при 50°C с одновременным ультразвуковым облучением. Полученные образцы представляли собой водную суспензию агрегатов трехкомпонентных комплексов, но время седиментации агрегатов всегда на порядки превышало измеряемые времена жизни ФКТ. Концентрации β ЦД, тББ и тБТ в образцах составляли 10^{-2} М и концентрация нафталина-d8 10^{-4} М и фенантрена 5×10^{-5} М. Для удаления растворенного кислорода в образец добавляли сульфит натрия.

Измерения. Время жизни ФКТ измерялось на модернизированной экспериментальной установке [13]. Возбуждение фосфоресценции осуществляли импульсом света ксеноновой лампы ИСК-25 через светофильтры в области $\lambda \geq 280$ нм, где свет поглощает только нафталин-d8, а синглет-синглетное поглощение тББ и тБТ отсутствует. Для увеличения чувствительности установки на ФЭУ поступал свет интегральной фосфоресценции нафталина-d8. Существующее светорассеяние в образцах, как показал предыдущий экспериментальный опыт [9–11, 13, 14], позволяет делать воспроизводимые измерения кривых затухания ФКТ для определения времени жизни фосфоресценции и спектров ФКТ. Процедура разложения кривой затухания ФКТ на составляющие и подтверждение, что они являются экспонентами, состояла в следующем. В полулогарифмической анаморфозе кривой затухания ФКТ, где линейным остается время, выделенный участок второй половиной по времени (для комплекса с **H** это 30–60 с) с высокой точностью аппроксимируется прямой линией, в уравнении которой обратная

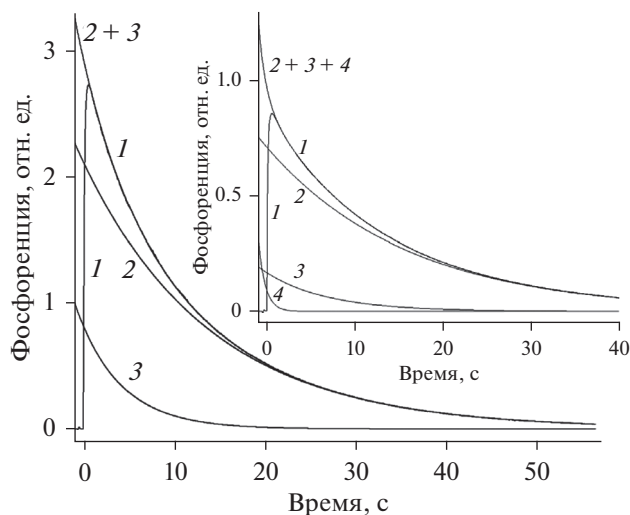


Рис. 1. Экспериментальная кривая затухания ФКТ **H** в присутствии кислорода в комплексе **H**– β ЦД–тББ **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2** и **3**. На вставке – экспериментальная кривая затухания ФКТ **H** в том же комплексе в отсутствие кислорода **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2**, **3** и **4**.

величина коэффициента при времени дает время жизни долгоживущей составляющей (экспоненты) кривой затухания ФКТ. Обратное преобразование (антилогарифм) этой зависимости позволяет получить расчетную форму этой экспоненты. После вычитания ее из исходной кривой затухания получается новая кривая затухания, с которой повторяется вышеописанная процедура для получения времени жизни короткоживущей составляющей исходной кривой затухания и расчетной формы соответствующей экспоненты. По этой же схеме находится и третья короткоживущая экспонента, если сумма первых двух не совпадает с исходной кривой затухания. Погрешность полученных времен жизни ФКТ не превышала 5%. Нормированные величины амплитуд этих экспонент получают делением их значений на сумму экспонент для времени $t = 0$, которое соответствует началу роста ФКТ после импульса возбуждения. Стационарные спектры фосфоресценции измерены на модернизированном спектрофлуориметре Элюмин-2М при возбуждении светодиодом UVTOP280 (Sensor Electronic Technology) с максимумом излучения на 288 нм. Прибор прокалиброван по линиям ртутной лампы. Все измерения выполнены при температуре 21°C.

Квантово-химические расчеты. Геометрия многокомпонентных комплексов нафталина и фенантрена с β -циклодекстрином, тББ и тБТ была рассчитана с полной оптимизацией геометрии с использованием полуэмпирического метода PM3, параметризованного для получения разумных значений теплоты образования (ΔH_f), дающим значе-

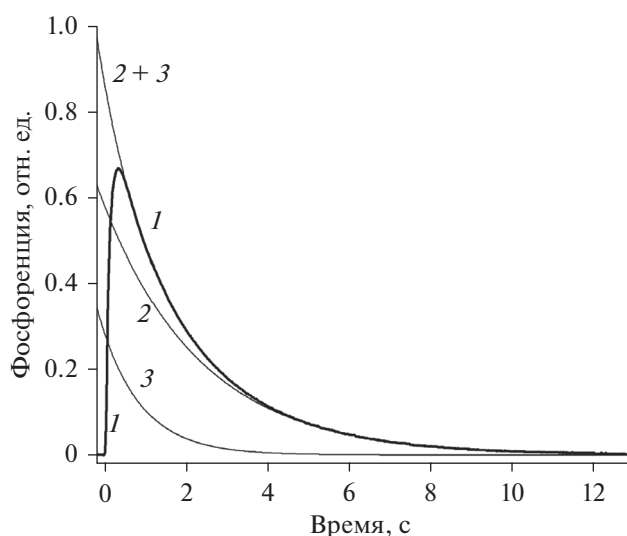


Рис. 2. Экспериментальная кривая затухания ФКТ фенантрена в присутствии кислорода в комплексе **Ph**– β ЦД–тББ **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2** и **3**.

ния геометрических параметров комплексов β ЦД наиболее близких к данным Кембриджского банка структурных данных [15]. Затем новые значения ΔH_f для оптимизированных методом PM3 структур были рассчитаны методом PM6-DH+ с учетом вклада энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и водородной связи в общую энергию комплексообразования. Все расчеты проведены по программе OpenMopac 2016 [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые затухания и спектры ФКТ. Ранее в [9] было обнаружено, что затухание ФКТ арена в трехкомпонентных комплексах арен– β ЦД–**M**, где **M** – углеводород с насыщенными связями, имеет две составляющие, одна из которых является экспонентой, а форма другой тогда не была определена. В настоящей работе мы уделили особое внимание анализу кривых затухания ФКТ. На рис. 1 показаны такие кривые для **H** в комплексе **H**– β ЦД–тББ в присутствии кислорода после импульсного возбуждения. Такой же характер затухания ФКТ фенантрена проявляется в комплексе **Ph**– β ЦД–тББ на рис. 2.

В обоих случаях в присутствии кислорода нормированный по амплитуде сигнал **I** затухания ФКТ арена хорошо представляется суммой двух экспонент:

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (2)$$

На рис. 1 и 2 видно, что сигнал **I** затухания ФКТ аренов точно совпадает с суммой двух экспонент **2** и **3**, обладающих разными временами

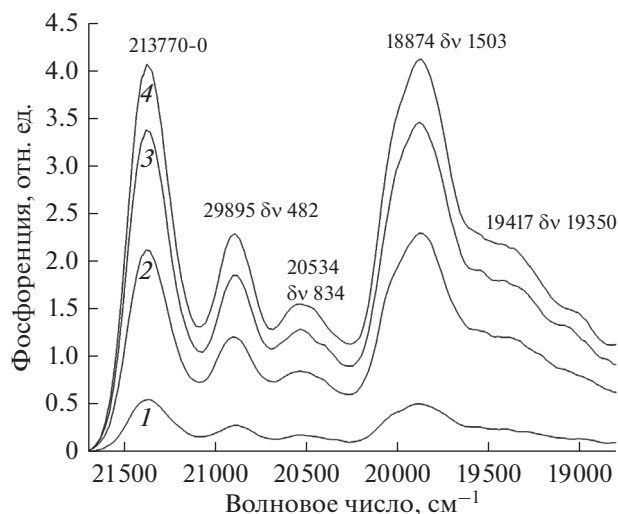


Рис. 3. Спектры ФКТ нафталина-d8 в комплексах Н-βЦД-тБТ (1, 2) и Н-βЦД-тББ (3, 4) в присутствии кислорода (1, 3) и после его удаления (2, 4).

жизни и амплитудами, но всегда по амплитуде преобладает фосфоресценция с большим временем жизни. Анализ всех кривых затухания ФКТ аренов в присутствии кислорода показал, что они всегда состоят из двух экспонент, что является общим свойством трехкомпонентных комплексов аренов-βЦД-М. Однако, после удаления кислорода к двум экспонентам затухания ФКТ добавляется третья (см. вставку на рис. 1). Причины возникновения такой кинетики в затухании ФКТ рассмотрены в другом разделе.

Для доказательства того, что кривые затухания ФКТ на рис. 1 и 2 принадлежат нафталину-d₈ и фенантрону, на рис. 3 и 4 приведены измеренные спектры ФКТ комплексов с участием этих аренов.

Сравнение наблюдаемого спектра на рис. 3 с данными [17], однозначно указывает на его принадлежность к ФКТ Н. Спектр на рис. 4 совпадает с ранее зарегистрированным спектром ФКТ фенантрона для системы Ф-βЦД-адамantan [11], в котором принадлежность наблюдаемых вибронных линий к колебательным переходам молекулы Ф не была приведена. Сравнение частот наблюдаемых вибронных линий при 411, 796 и 1608 см⁻¹ на рис. 4 с частотами нормальных колебаний фенантрона [18, 19] позволяет отнести их к колебаниям ν₂₂(a₁), ν₃₈(b₁) и ν₇(a₁) Ф соответственно.

На рис. 3 видно, что сигнал ФКТ в спектре 3 для комплекса с тББ в присутствии кислорода превышает аналогичный сигнал для комплекса с тБТ в спектре 1, что может свидетельствовать о более высокой способности тББ к изоляции возбужденной молекулы Н от кислорода. Поэтому удаление кислорода сильнее влияет на увеличе-

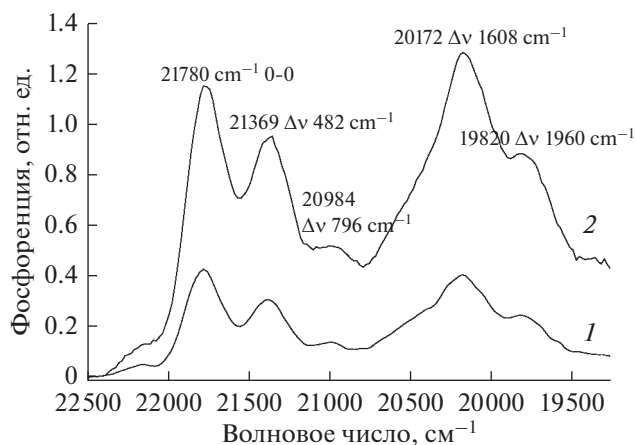


Рис. 4. Спектр ФКТ фенантрона в комплексах Ф-βЦД-тББ в присутствии кислорода (1) и после его удаления (2).

ние сигнала ФКТ в комплексе с тБТ (спектр 2), чем в комплексе с тББ (спектр 4).

Влияние кислорода на характеристики ФКТ. В табл. 1 приведены характеристики ФКТ исследованных нами комплексов и взятых для сравнения из литературных источников.

Из представленных данных следует, что удаление кислорода всегда приводит к увеличению времени жизни ФКТ. Для долгоживущей составляющей ФКТ ее тушение в большей степени вызвано безызлучательной деактивацией, чем воздействием кислорода. Особенно это относится к комплексу Н-βЦД-тББ. Следует отметить, что в этом комплексе получено максимальное для таких систем время жизни ФКТ Н в присутствии кислорода 14 с (см. на рис. 1 кривая 3). Комплексы включения Н в βЦД с добавленными тББ и тБТ по характеристикам ФКТ сопоставимы и даже превосходят комплексы с адамantanом и его производными. Наличие биэкспоненциальной формы кривых свидетельствует о том, что одновременно протекают два процесса: быстро и медленно затухающая фосфоресценция. Обычно кислород является основным тушителем фосфоресценции, но в изучаемых нами комплексах его влияние на ФКТ одного порядка с безызлучательным процессом. Чтобы выяснить, как влияет присутствие кислорода на характер кривых затухания ФКТ, в водную суспензию агрегатов был добавлен сульфит натрия для связывания кислорода. Сравнение кривых на рис. 1 и вставке показало, что биэкспоненциальный характер затухания ФКТ после удаления кислорода в основном сохраняется, т.к. амплитуда третьей экспоненты составляет всего 9% от общей амплитуды кривой затухания ФКТ. Следовательно, наличие двух экспонент в затухании ФКТ не связано с присутствием кислорода в образце. Отсюда следует, что

Таблица 1. Времена жизни τ_1 и τ_2 и нормированные амплитуды I_1 и I_2 расчетных кривых затухания ФКТ **Н** в комплексах **Н**– β ЦД–**М** в присутствии кислорода (+O₂) и в его отсутствие (–O₂); k_q и k_{nr} –константы скорости тушения кислородом и скорости безызлучательного процесса для долгоживущей (а) и короткоживущей (б) составляющих ФКТ **Н**

Соединение М	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_1 , с	τ_2 , с	$k_q \cdot [O_2]^*$, с ⁻¹ (а) (б)	k_{nr} , с ⁻¹ (а) (б)
	(I_1) +O ₂	(I_2) +O ₂	(I_1) –O ₂	(I_2) –O ₂		
Трет-бутилбензол	4.8 (0.28)	14 (0.72)	6.6 (0.15) 0.8 (0.09)	16.4 (0.76)	0.01 0.056	0.021 0.11
Пара- трет-бутилтолуол	3.9 (0.33)	11 (0.67)	4.2 (0.27)	14.5 (0.73)	0.022 0.018	0.029 0.05
4'-третбутилацетофенон ^{14**}	–	4.7	–	12.8	0.145	0.038
Адамантан ¹⁰	–	10.3	–	15.5	0.0325	0.025
1,1-Диадамантил ²	–	11.9	–	13.6	0.011	0.034
Диамантан ¹¹	–	9.4	–	14.5	0.0374	0.029
Циклогексан ⁹	–	2.7	–	14.2	0.29	0.03
Трет-бутилбензол в комплексе фенантрен– β ЦД	1 (0.33)	2.4 (0.67)	1.1 (0.45)	2.7 (0.55)	0.046 0.09	0.1 0.15

* [O₂] = 2.9 × 10⁻⁴ М.

** Регистрировалась сенсibilизированная ФКТ при возбуждении на 365 нм.

короткоживущая и долгоживущая составляющие кривых затухания ФКТ принадлежат возбужденным молекулам **Н**, которые в составе агрегата находятся в двух различных сайтах (микроструктурах комплексов), отличающихся разным локальным окружением **Н** и характеризующихся поэтому разными константами скорости безызлучательной деактивации k_{nr} (см. табл. 1). С целью поиска таких структур мы предприняли серию квантово-химических расчетов.

Структура комплексов нафталина. Структуру суспензии, образующейся в процессе приготовления образца, можно представить себе в виде неупорядоченного агломерата, состоящего из разных бинарных и многокомпонентных комплексов включения **А** и **М** в β ЦД и “пустых” молекул β ЦД, заполненных водой. Кроме того, в агломератах присутствует окклюдирующая вода, молекулы которой находятся между кавитандами β ЦД. Заведомо аморфный характер агломерата препятствует определению его структуры методом РСА.

Молекула β ЦД по форме напоминает конусообразную корзинку без дна с четырнадцатью вторичными ОН-группами на широком срезе конуса (условно называемом головой – (z)) и семью первичными СН₂ОН-группами на узком срезе конуса (называемом хвост – (x)). В водном растворе молекулы β ЦД образует агрегаты, в основе которых лежат димеры, сочлененные за счет водородных связей между ОН-группами по типу “голова–голова” (z–z), “голова–хвост” (z–x), “хвост–хвост” (x–x). Относительная стабильность димеров сни-

жается в ряду z–z > z–x > x–x [20]. Несмотря на то, что пара x–x наименее выгодна термодинамически, димеры могут образовывать трубки при любом сочетании элементарных пар [20]. Присутствие в растворе двух субстратов **А** и **М**, позволяет также предположить образование смешанных многокомпонентных комплексов стехиометрии 1 : 1 : 2 (а), 1 : 2 : 2 (б) и 1 : 2 : 3 (в), где первая цифра относится к **А**, вторая к **М**, третья к β ЦД. Мы предполагаем, что такие комплексы являются центрами фосфоресценции, находящимися в составе более крупного агрегата.

На рис. 5 показаны рассчитанные структуры типа а, в скобках приведены энергии образования из бинарных комплексов **Н**@ β ЦД и **М**@ β ЦД. Видно, что обе половинки гетеродимерных комплексов связаны между собой по типу z–z, и трет-бутильные группы тББ и тБТ примыкают к нафталину. После предварительного образования бинарных комплексов **Н**@2ЦД и **М**@2ЦД структура а представляет собой следующую стадию агрегации. Но поскольку в ней молекулы **Н** и **М** достаточно свободно размещаются каждая в своей “корзинке”, открытой со стороны узкого входа, **Н** в таком комплексе не является изолированным от диффузии кислорода, а потому не фосфоресцирует. Однако, как указано выше, появление ФКТ возможно в случае включения комплекса а в состав жесткого агрегата. На рис. 6 показаны структуры типа б.

Они построены по аналогии со стабильным комплексом Phe₂·П@2 β ЦД (где Phe – аминокис-

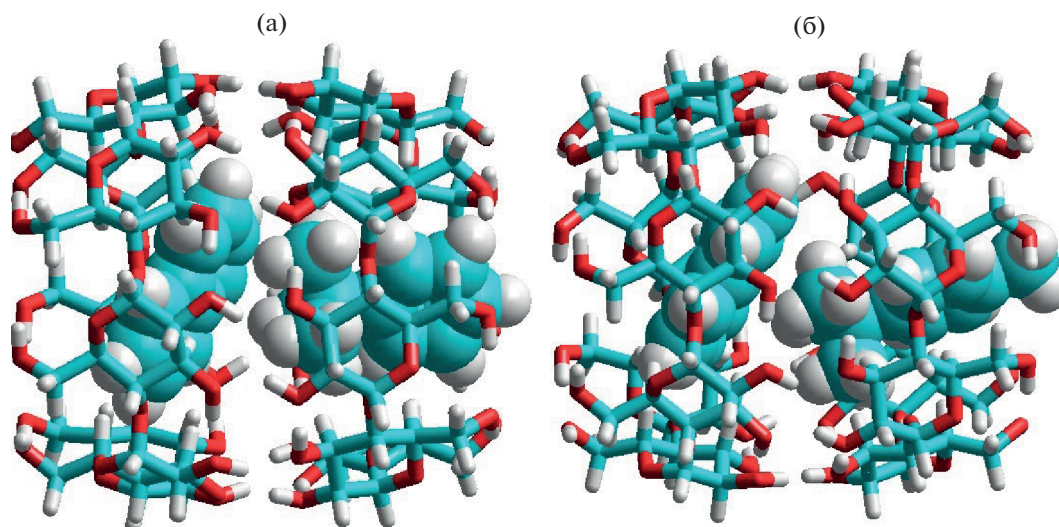


Рис. 5. (а) Структура комплекса *a* тББ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. ($\Delta E_{\text{complex}} -97.6$ ккал/моль) (б) Структура комплекса *a* тБТ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. ($\Delta E_{\text{complex}} -96.3$ ккал/моль).

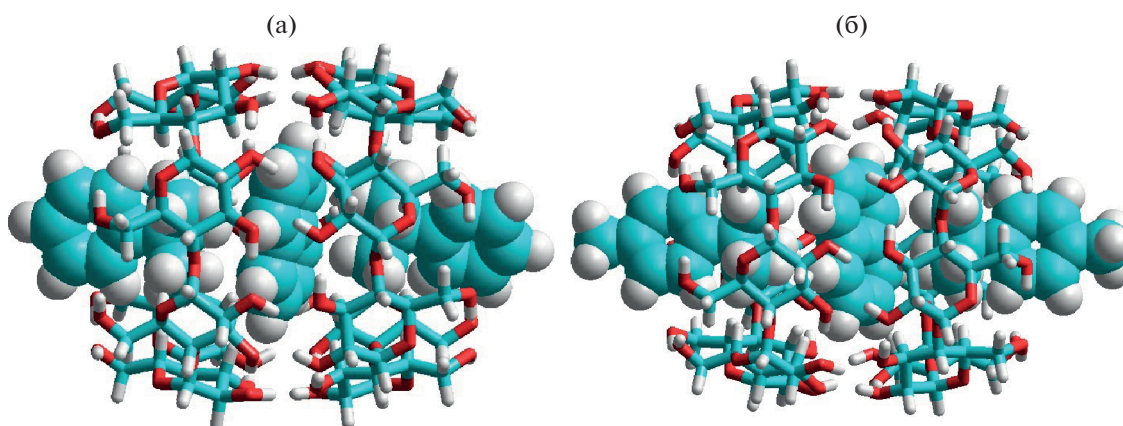


Рис. 6. (а) Структура комплекса *b* 2тББ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. (б) Структура комплекса *b* 2тБТ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+.

лота фенилаланин, П – пирен) [21]. Поскольку расстояние между компонентами **Н** и **М**, лимитированное объемом полости димера 2βЦД, минимально, **Н** в таких комплексах наиболее прочно “зажат” между двумя **М**. При этом даже в водном растворе вплоть до температуры 35°C обе “корзинки”, хотя и флуктуируют, но сохраняют прочную связь друг с другом. Мы предполагаем, что комплексы *b* характеризуются минимальной константой k_{nr} и минимальной проницаемостью для молекул O_2 . Поэтому комплексы *b* фосфоресцируют при комнатной температуре и характеризуются более “медленными” экспонентами затухания.

Учитывая способность ЦД к агрегации, а также тот факт, что агрегаты более устойчивы при условии заполнения субстратом полостей βЦД

[22], следующей структурой, предполагаемой к образованию, является гетеротример βЦД типа *v*, показанный на рис. 7.

Видно, что на рис. 5 и 6 “корзинки” ЦД соединены по типу $\alpha-\alpha$, а на рис. 7 сочленение осуществляется по типу $\alpha-\alpha-x$. В структурах на рис. 7 молекула **Н** находится в середине $\alpha-\alpha-x$ тримера βЦД. В комплексах *v* степень “зажатости” молекулы **Н** между *трет*-бутильными группами тББ и тБТ по сравнению с комплексами *b* (рис. 6) слабее, т.к. в комплексах *v* каждый субстрат также находится в “своей” корзинке. Поэтому комплексы *v* характеризуются большими значениями констант k_{nr} , чем *b*. Благодаря прочному сочленению “корзинок” **Н** хорошо изолирован от диффузии кислорода, вследствие чего комплексы *v* так-

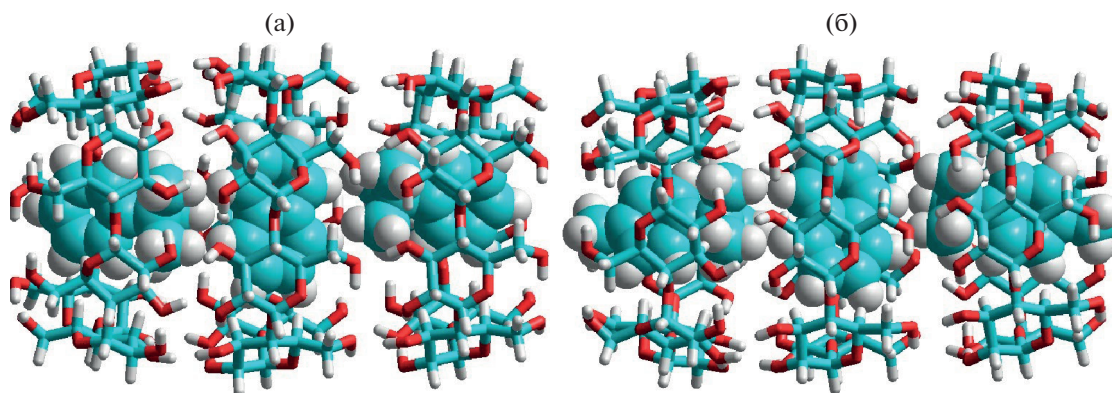


Рис. 7. (а) Структура комплекса ν 2тББ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса ν 2тБТ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

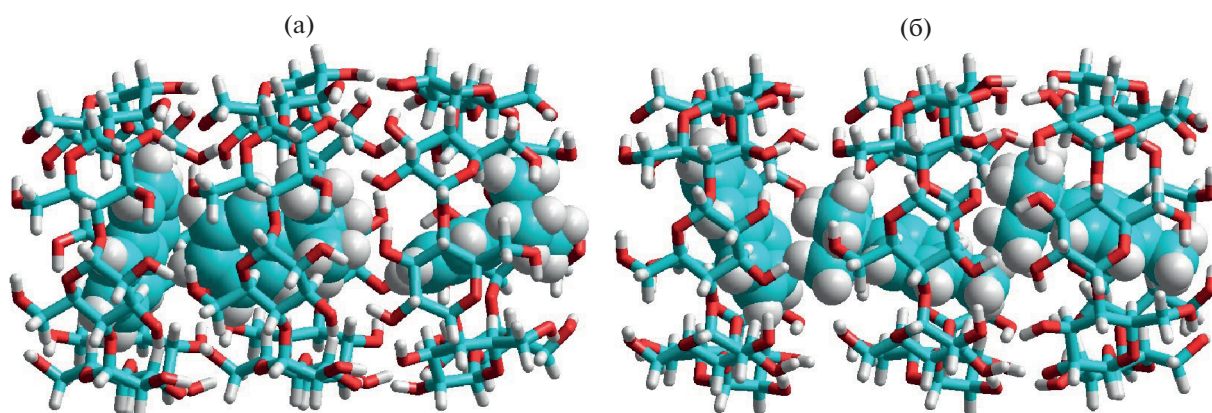


Рис. 8. (а) Структура комплекса ν' 2тББ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса ν' 2тБТ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

же обладают ФКТ, но характеризуются более “быстрыми” экспонентами затухания по сравнению с *б*.

На рис. 7 видно, что нельзя исключить образования изомерных структур с иным, не центральным, расположением **Н**. Таких структур, в принципе, может быть две с комплексом **Н**@βЦД, размещенным либо в левой части, либо в правой стороне на рис. 8.

Энергии образования таких изомеров будут отличаться из-за разной энергетики сочленения βЦД. Однако в любом случае, т. к. **Н** находится в крайней “корзинке”, открытой с узкой стороны, он будет менее изолирован от обмена со средой, включая возможную диффузию кислорода. На рис. 8 на примере комплекса 2тБТ@3βЦД@Н показаны два таких изомера. Видно, что по степени доступности **Н** к диффузии кислорода через открытую часть “корзинки” эти комплексы, по-видимому, равноценны гетеродимерам 1 : 1 : 2 типа *а* (рис. 5). Дополнительная вариативность структур типа *в* обусловлена тем, что молекулы **М**

могут включаться в указанные комплексы, не только примыкая к **Н** двумя *трет*-бутильными группами, которые обеспечивает ему наиболее плотную упаковку. Но к **Н** может примыкать также один или оба бензольных цикла тББ или одна или обе метильные группы тБТ. Это замечание относится ко всем рассчитанным комплексам, поэтому здесь для краткости показаны только наиболее энергетически выгодные структуры.

Комплекс с фенантроном. Структура комплексов типа *б* и ν 2тББ@2βЦД@Ф показана на рис. 9.

Особенность молекулы фенантрена, как и пирена [21], состоит в том, что при его растворении в присутствии βЦД сразу образуется комплекс состава 1 : 2 : 2, причем молекула **Ф** занимает экваториальную позицию, как показано на рис. 9а, а пустая часть полости заполнена водой. Добавленный тББ вытесняет воду и занимает ее место сразу в двух полостях, давая комплекс типа *б*. Структура **Ф** · 2тББ@3βЦД показана на рис. 9б. Кроме двух *трет*-бутильных групп, как и в случае с **Н**, к фенантрому могут примыкать один или два бензоль-

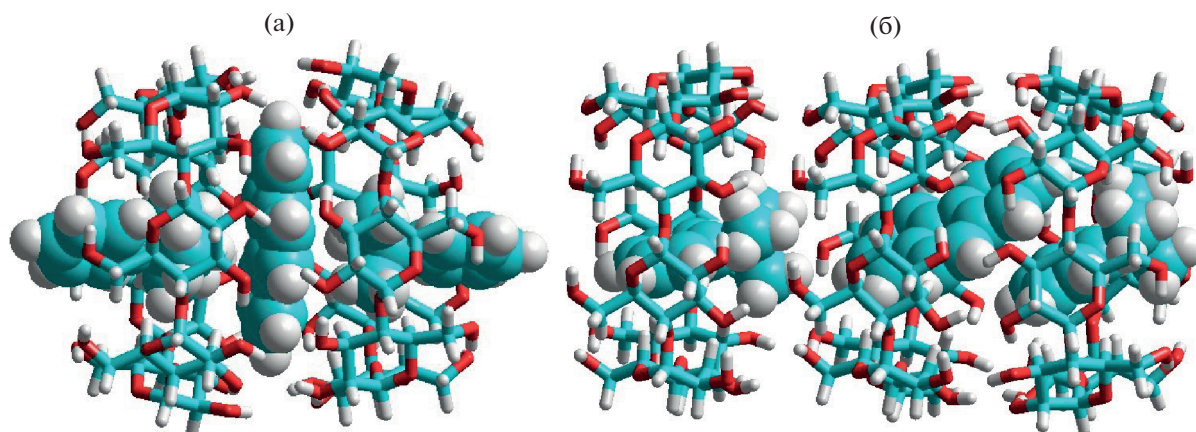


Рис. 9. (а) Структура комплекса b 2тББ@2βЦД@Φ, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса v тББ@3βЦД@Φ, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

ных цикла тББ, обуславливая вариативность структур комплексов. Очевидно, что наибольшую “зжатость” Φ испытывает в структуре на рис. 9а. Рассматривая результаты расчетов с точки зрения поиска двух структур, которые отличаются степенью “зжатости” аренов, мы обнаруживаем, что для комплекса типа b , в котором А имеет наиболее короткие контакты с М, следует ожидать наименьшее значение константы безызлучательной деактивации триплетного состояния k_{nr} . В v А в меньшей степени контактирует с М, что должно приводить к большим значениям k_{nr} . Из полученных расчетных данных следует, что комплекс типа b характеризуется более долгоживущей ФКТ, а комплексы типа v – короткоживущей ФКТ. Это соответствующим образом отражается в кривых затухания.

Таким образом, медленно затухающая компонента в кривой затухания и, следовательно, большая величина τ_{ph} принадлежит центрам ФКТ в агрегате, имеющим структуру b (рис. 6, 9а), а быстро затухающая компонента и меньшее τ_{ph} – комплексам типа v (рис. 7, 9б).

Комплексы нафталина с кислородом. Чтобы продемонстрировать, как могли бы выглядеть комплексы с Н с молекулой O_2 , были проведены модельные расчеты методом СИ комплексов триплетного кислорода с молекулой нафталина в гетеродимере a . Расчет комплекса Н · O_2 показал ($\Delta E_{complex} - 1.6$ ккал/моль), что структура, в которой линейная молекула О–О лежит над плоскостью нафталина, на 0.2 ккал/моль термодинамически выгоднее, чем структура, в которой О–О связь ориентирована вертикально по отношению к плоскости. Такая малая разность указывает на то, что в реальности молекула O_2 не может быть жестко зафиксирована относительно плоскости Н, а сохраняет большую подвижность.

Расчет комплекса $O_2 \cdot Н \cdot tBB@2\beta CD$ (тип a) показал (рис. 10), что в полости достаточно места для расположения в ней молекулы кислорода.

Видно, что O_2 легко помещается над молекулой Н в окрестности сочленения двух “корзинок” βЦД. Нетрудно представить, что молекула O_2 также свободно поместится и под плоскостью Н, тем более, что с узкого входа “корзинка” остается открытой после образования комплекса.

Остается вопрос, является ли сочленение двух “корзинок” $z-z$ за счет водородных связей достаточно жестким, чтобы предотвратить проникновение кислорода. Ответ проиллюстрирован ниже. На рис. 11 показан состоящий из 4-х глюкозных остатков фрагмент структуры димера βЦД (11а – шарико-штриховая модель, 11б – шаровая мо-

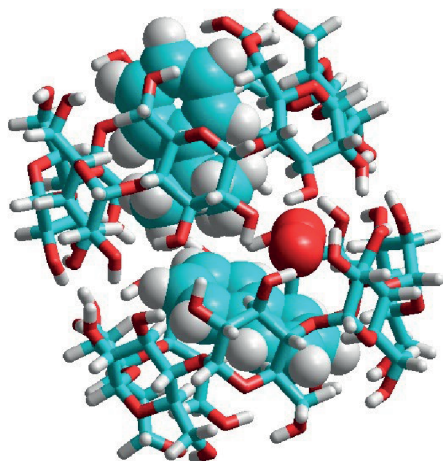


Рис. 10. Структура комплекса $O_2 \cdot tBB \cdot Н @ 2\beta CD$ в состоянии T_1 , рассчитанная методом СИ в приближении РМ7.

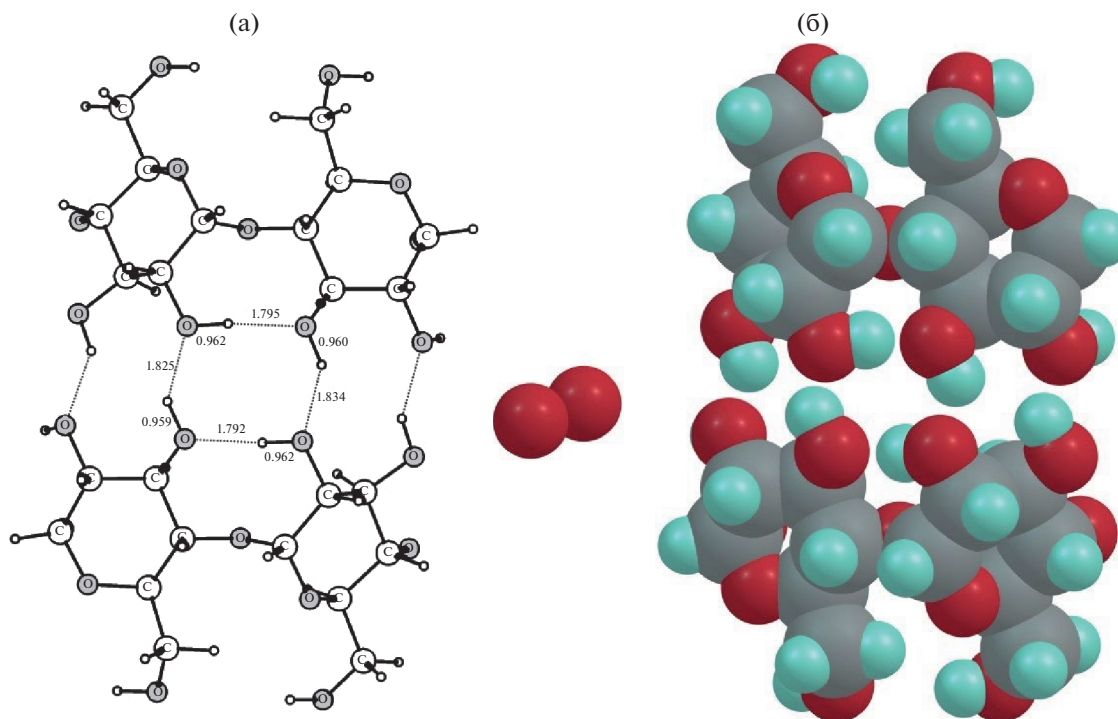


Рис. 11. (а) Состоящий из 4-х глюкозных остатков фрагмент идеализированной структуры димера 2β ЦД (г-г), рассчитанной методом РМ3/М6-DH+. Водородные связи показаны пунктиром. (б) Шаровая модель фрагмента рис. 8а. Слева показана молекула кислорода. Атомы кислорода красные, углерода серые, водорода светлозеленые.

дель), вырезанный из рассчитанной методом РМ3 модели 2β ЦД ($z-z$) симметрии D_7 .

На рис. 11а показаны все четыре Н-связи, которые могут образоваться при идеальном сочленении двух β ЦД. На рис. 11б, который демонстрирует пространственные размеры частиц, видно, что в статическом состоянии молекула O_2 с трудом способна проникнуть через систему Н-связей, связывающую две молекулы 2β ЦД. В реальности при комнатной температуре ОН-связи β ЦД подвержены практически свободному вращению относительно глюкозных циклов, в результате чего Н-связи непрерывно меняют ориентацию, и в реальном масштабе времени межглюкозные протоны в значительной степени делокализованы (так называемые flip-flop Н-donds [23]). Благодаря этому, обе “корзинки”, сочлененные в димер β ЦД, флуктуируют друг относительно друга, вследствие чего малые молекулы O_2 могут, вероятно, проникать внутрь димера в месте соединения.

Механизм тушения кислородом ФКТ арена в комплексах с β ЦД. В водной суспензии комплексов концентрация кислорода составляет 2.9×10^{-4} М, т.е. того же порядка, что и А. Кислород тушит фосфоресценцию арена вследствие: 1) Т-Т переноса энергии возбуждения арена на кислород и 2) изменения кислородом константы интеркомбинационной конверсии арена [24]. В растворах

присутствует только первый механизм, который требует тесного контакта арена и кислорода, что реализуется за счет диффузии кислорода в растворе. В результате константа тушения кислородом k_q определяется Т-Т переносом энергии и имеет порядок величины $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [24], которая на 7 порядков выше значений k_q для арена в трехкомпонентных комплексах. В растворах время жизни фосфоресценции арена практически полностью определяет константа k_q , тогда как в рассмотренных нами трёхкомпонентных комплексах τ_{ph} определяет в первую очередь k_{ph} и затем k_{nr} .

Тушение фосфоресценции арена в комплексе путем Т-Т переноса энергии происходит в двух случаях: (1) когда O_2 уже находится в контакте с А, оказавшись внутри полости в момент формирования комплекса, и (2) когда O_2 в результате диффузии из водной среды достигает контакта с А внутри полости β ЦД. В первом случае ФКТ потушена сразу и не регистрируется (статическое тушение). Во втором случае тушение ФКТ происходит за несколько секунд, т. к. $k_q \cdot [O_2] = 0.01 \text{ c}^{-1} < k_{ph} = 0.04 \text{ c}^{-1}$ (динамическое тушение).

Структура комплекса на рис. 10 демонстрирует первый случай, в котором ФКТ арена полностью потушена. Если после связывания кислорода сульфитом натрия в воде кислород выйдет из полости димера β ЦД, то в оставшемся комплексе в

составе агрегата возможно появление дополнительной ФКТ, которая отсутствовала в биэкспоненциальном спаде в присутствии кислорода. Действительно, после добавления Na_2SO_3 кривые затухания стали представлять собой суперпозицию трех экспонент (см. табл. 1). Третья экспонента показана на вставке в рис. 1 и характеризуется временем жизни 0.8 с и амплитудой, составляющей 9% от общей. Можно предположить, что она принадлежит комплексу $\text{H}-2\beta\text{ЦД}-\text{тББ}$ (рис. 10 без кислорода), в котором упаковка вокруг арена менее плотная по сравнению с комплексом $\text{H}-2\beta\text{ЦД}-2\text{тББ}$ (рис. 5а), что должно привести к большому значению константы k_{nr} и маленькому времени жизни ФКТ.

Поскольку в структурах типа *a* и в изомерных структурах *a'* комплексы остаются открытыми с узкого среза “корзинок”, и места в них для малой молекулы O_2 достаточно, то это первый путь для проникновения кислорода, обеспечивающего динамическое тушение. Второй путь для проникновения кислорода внутрь полости $2\beta\text{ЦД}$ — это лабильные водородные связи, благодаря которым образуются димеры $2\beta\text{ЦД}$ (рис. 11). Предполагается, что при комнатной температуре вследствие флуктуации протонов в сочленениях $\beta\text{ЦД}$ появляется разрыв, через который кислород может попасть внутрь полости. Таким образом, процесс тушения кислородом фосфоресценции арена осуществляется за счет диффузии кислорода внутрь полости комплексов либо через открытый узкий вход, либо путем проникновения кислорода через лабильное сочленение двух “корзинок” $\beta\text{ЦД}$.

Остается еще механизм, по которому кислород увеличивает константу интеркомбинационной конверсии в триплетной молекуле арена, уменьшая тем самым время жизни ФКТ арена, что эквивалентно тушению ФКТ, которое наблюдается в эксперименте. В этом случае кислород может находиться и вне полости $\beta\text{ЦД}$, достигая минимального расстояния от арена за счет диффузии в водной среде, а $\beta\text{ЦД}$ не препятствует магнитному взаимодействию арена и кислорода для T-S конверсии в арена. Такое взаимодействие может быть слабым, и требуется его оценка с учетом секундных времен жизни триплетного состояния арена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали высокую эффективность добавок (М) *трет*-бутилбензола и *пара*-*трет*-бутилтолуола в образовании комплексов арен- $\beta\text{ЦД}$ -М, обладающих предельно высокими временами жизни фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) в присутствии кислорода аренов нафталин-d8 и фенантрен. Описание кривой затухания фосфо-

ресценции аренов суммой двух экспонент является характерной особенностью этих комплексов, имеющих две структуры с разным микроокружением арена и в силу этого отличающихся константами скорости безызлучательного процесса тушения фосфоресценции арена. Выполненный квантово-химический расчет демонстрирует эти структуры (рис. 6 и 7). Анализ результатов расчетов позволил сделать вывод о принципиальном различии условий тушения фосфоресценции арена кислородом в супрамолекулярных комплексах $\beta\text{ЦД}$ и в растворах. Если в растворах тушение фосфоресценции арена и время ее жизни полностью определяется диффузией кислорода, то внутри агрегатов трехкомпонентных комплексов арен- $\beta\text{ЦД}$ -М диффузия кислорода крайне ограничена окружением арена. Необходимый для тушения фосфоресценции контакт возбужденного арена с кислородом может осуществляться двумя путями: вследствие медленной диффузии кислорода из среды внутрь комплекса через открытый узкий вход $\beta\text{ЦД}$ или благодаря флуктуации водородных связей, связывающих молекулы $\beta\text{ЦД}$. Тушение ФКТ происходит, как и в растворах, вследствие триплет-триплетного переноса энергии от триплетного арена на кислород. Теоретически, для комплексов тушение фосфоресценции арена может также происходить благодаря изменению интеркомбинационной конверсии в арена кислородом, но требуется оценка расстояния между ареном и кислородом, когда такой процесс будет эффективен.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “квантово-химических расчетов” и ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119070790003-7) в части “исследование комплексов арен-циклодекстрина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qua G., Zhang Y., Maa X.* // Chinese Chemical Letters. 2019. V. 30. № 10. P. 1809.
2. *Ravotto L., Ceroni P.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 62.
3. *Tani Y., Terasaki M., M., Ogawa T.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 11926.
4. *lv A., Ye W., Jiang X., Gan N., Shi H., Yao W., Ma H., An Zh.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 5. P. 1037–1042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00221>
5. *Liu Y., Zhan G., Liu Z.-W., Bian Z.-Q., Huang C.-H.* // Chinese Chemical Letters. 2016. V. 27. № 8. P. 1231.
6. *Mieno H., Kabe R., Notsuka N., Allendorf M.D., Adachi C.* // Adv. Optical Materials. 2016. V. 4. № 4. P. 1015.

7. *Raj A.M., Sharma G., Prabhakar R., Ramamurthy V.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. № 4. P. 9123.
8. *Zhang H.R., Guoa S.Y., Li L., Cai M.Y.* // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 63. P. 135.
9. *Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер.хим. 1997. Т. 46. № 8. С. 1450.
10. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Вершинникова Т.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 869.
11. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Багрий Е.И., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 12. С. 2661.
12. *Murov S.L.* Handbook of Photochemistry. N.Y.: Marcel Dekker. 1973.
13. *Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 4. С. 1014.
14. *Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V.* // J. Lumin. 2020. V. 219. 116909.
15. *Rudyak V.Yu., Avakyan V.G., Nazarov V.B., Voronezhova N.I., Alfimov M.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry. 2005. V. 79. Suppl. 1. P. S28.
16. openmopac.net/MOPAC2016.html
17. *Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V.* // Nanotekh-nol. Russ. 2007. № 2. P. 68.
18. *Kowaka Y., Yamanaka T., Baba M.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. 154301.
19. *Pang M., Yang P., Shen W., Li M., He R.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 628. P. 35.
20. *He Y., Fu P., Shen X., Gao H.* // Micron. 2008. V. 39. P. 495.
21. *Тумов С.В., Авакян В.Г., Назаров В.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2178.
22. *Lofsson T., Saokham P., Sá Couto A.R.* // J. Pharm. Sci. 2019. V. 560. P. 228.
23. *Betzel Ch., Saenger W., Hingerty B., Brown G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7545.
24. *Gijzeman O.L.J., Kaufman F., Porter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 708.

УДК 544.527.123

О ПРИЧИНАХ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОХИМИЮ КОМПЛЕКСА $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$

© 2021 г. Е. М. Глебов^{a, b, *}, В. Ф. Плюснин^{a, b}^aИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского Отделения Российской академии наук, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 Российская Федерация^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Российская Федерация

*E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 24.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Фотохимия комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ парадоксальным образом зависит от растворителя. В воде, хлороформе и ацетонитриле протекает цепная фотосольватация комплекса. При этом схема фотолиза в воде и хлороформе совершенно идентична, а в ацетонитриле наблюдается особенность на уровне образования переносчика цепи. В простых спиртах фотохимия является нецепной, представляя собой комбинацию фотосольватации и фотовосстановления $Pt(IV)$ до $Pt(II)$. В статье показано, что главными факторами, объясняющими эффект растворителя, являются значения констант скорости некоторых ключевых реакций.

Ключевые слова: фотохимия, комплекс $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$, лазерный импульсный фотолиз, сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, первичные фотофизические и фотохимические процессы

DOI: 10.31857/S0023119321030037

Фотохимия комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$, о которой известно с 1832 г. [1], таит в себе немало сюрпризов [2, 3], одним из которых является странная зависимость фотохимических свойств от природы растворителя в ряду вода–хлороформ–ацетонитрил–простые спирты. В водных растворах происходит цепная реакция фотоакватации [4–8], в которой переносчиками цепи являются интермедиаты $Pt(III)$ [7, 8]. Аналогичные цепные фотопроцессы протекают в хлороформе [9]. В ацетонитриле также наблюдается цепная фотосольватация, однако, в отличие от воды и хлороформа, главную роль играет процесс переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс [10]. Наконец, в простых спиртах (метанол, этанол, изопропанол) наблюдается комбинация нецепных процессов фотосольватации [11] и фотовосстановления, при этом перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс играет ключевую роль [12–14]. Таким образом, растворители по отношению к фотохимии комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ классифицируются следующим образом: вода подобна хлороформу, от них несколько отличается по свойствам ацетонитрил, и особняком стоят спирты. Трудно представить, что эта последовательность может коррелировать с какими-то свойствами растворителей.

По нашему мнению, объяснение парадоксальному влиянию растворителя следует искать в энергетике и кинетике первичных (сверхбыстрых) и последующих процессов. Сверхбыстрые процессы для координационных соединений имеют ряд особенностей, связанных с большим количеством возбужденных состояний разной природы. Выделим некоторые из этих особенности, следуя обзору А. Влчека [15].

1. Для комплексов переходных металлов существуют различные типы возбужденных состояний, различающихся составом орбиталей, мультиплетностью, энергией, динамикой и реакционной способностью.

2. Плотность возбужденных состояний для комплексов металлов намного выше, чем для органических соединений. В узком диапазоне энергий могут сосуществовать несколько возбужденных состояний. Возбужденные состояния различной природы могут взаимодействовать как в геометрии Франк-Кондоновского (вертикально) возбужденного состояния, так и при движении вдоль специфических координат реакции. Это приводит к возникновению конкурирующих путей (как релаксационных, так и реакционных).

3. Многие комплексы переходных металлов даже в основном состоянии активны по отношению к окислительно-восстановительным процес-

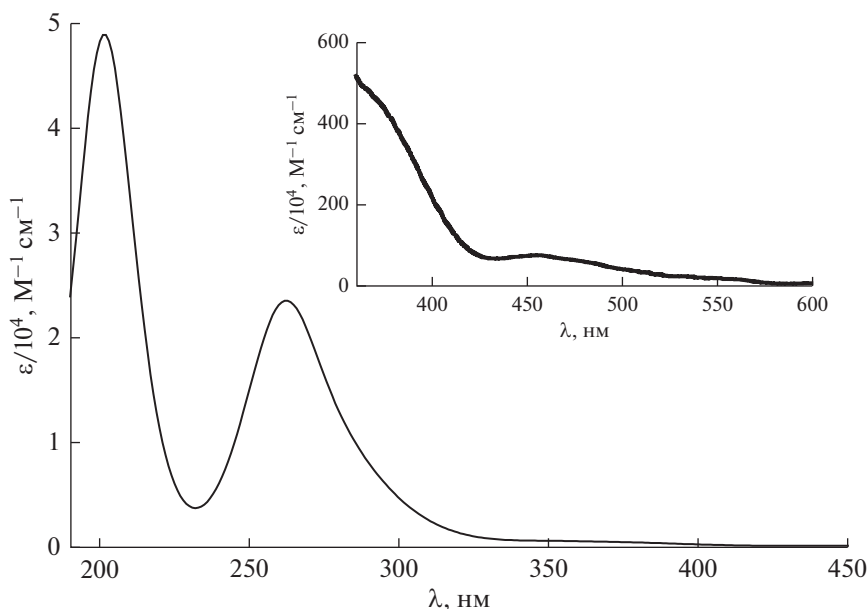


Рис. 1. ЭСП комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в водном растворе. На вставке показан видимый диапазон.

сам. Эта активность сохраняется для возбужденных состояний, что обуславливает особую роль процессов с переносом электрона.

4. Существует возможность изменения свойств возбужденных состояний посредством относительно небольших структурных изменений.

Перечисленные особенности определяют разнообразие возможных фото процессов для комплексов переходных металлов. Далее мы попытаемся дать качественное объяснение влиянию растворителя на фотохимию $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Для этого нам понадобится более подробно рассмотреть особенности фотофизики и фотохимии этого комплекса в разных растворителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение и электронные спектры поглощения

(ЭСП) комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$

Комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (электронная конфигурация $5d^6$) имеет октаэдрическое строение с длиной связи Pt–Cl 2.32 \AA [16]. ЭСП в водном растворе показан на рис. 1. Впервые спектр этого комплекса был приведен в работе Йоргенсена [17], детальное исследование спектра в разных растворителях проведено Свихартом и Мэйсоном [18]. Спектр содержит $d-d$ полосы в видимом и ближнем УФ-диапазонах и полосы переноса заряда лиганд–металл (ПЗЛМ) в ультрафиолетовой области спектра. В видимой области $d-d$ полосы имеют достаточно большую интенсивность, что не вполне обычно для октаэдрических комплек-

сов, где эти переходы запрещены по четности. Однако в спектре наблюдается даже $d-d$ переход с дополнительным запретом по спине (465 nm , $\epsilon \sim 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), что связано с большой константой спин-орбитального взаимодействия, снимающего запрет.

Первичный интермедиат, возникающий при фотовозбуждении $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$

В экспериментах по сверхбыстрой (длительность возбуждающего импульса короче 100 fs) кинетической спектроскопии в воде [19], простых спиртах [19] и ацетонитриле [10] был зарегистрирован один и тот же интермедиат (рис. 2) с характерным временем жизни, лежащем в интервале $200\text{--}300 \text{ ps}$. В хлороформе эксперименты не были проведены по техническим причинам. Ранее эта частица была обнаружена в водном растворе в эксперименте по пикосекундному (длительность возбуждающего импульса 20 ps) лазерному импульсному фотолизу [20].

Этот интермедиат (рис. 2) может быть идентифицирован как первичная Адамсоновская радикальная пара $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-} \dots \text{Cl}^-]$ [3]. Механизм радикальных пар, предложенный в пятидесятых годах прошлого века для объяснения процессов фотосольватации, включающих окислительно-восстановительные стадии, связан с выходом восстановленной формы лиганда из координационной сферы возбужденного комплекса. Он был предложен Адамсоном для комплексов кобальта(III) с одним галоид-ионом в координационной сфере

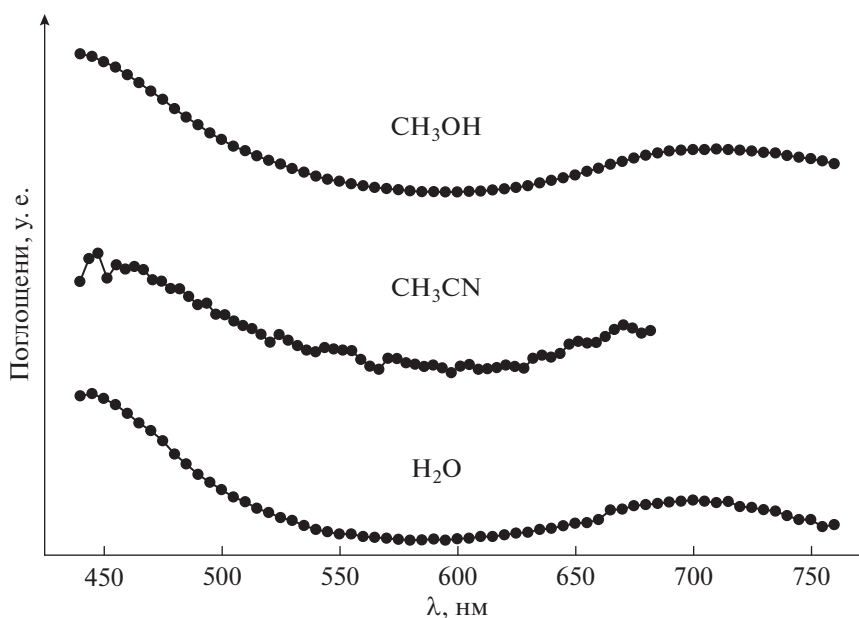
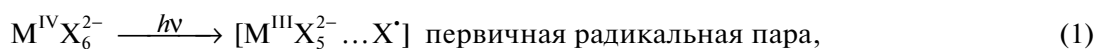


Рис. 2. ЭСП интермедиата, зарегистрированного в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в H_2O (405 нм, 60 фс [19]), CH_3CN (400 нм, 60 фс [10]) и CH_3OH (405 нм, 60 фс [19]). Амплитуды спектров нормированы на максимальное поглощение в длинноволновой области спектра.

$-\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ (X – атом галогена) [21, 22]. Предполагается, что первичным фотопроцессом является внутрисферный перенос электрона. Термин “Адамсоновская радикальная пара” является традиционным, хотя по сути эти интермедиаты

представляют собой ион-радикальные пары. В применении к фотоаквации гексагалогенидного комплекса четырехвалентного иона переходного металла механизм Адамсона выглядит следующим образом:

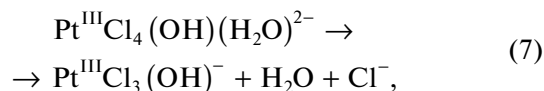
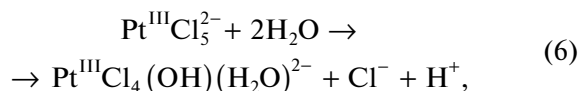


Интерпретация интермедиата (рис. 2) как первичной Адамсоновской радикальной пары позволяет объяснить весь массив имеющихся экспериментальных данных [3]. Однако прямых доказательств (например, квантово-химических расчетов) такой интерпретации в настоящее время не существует.

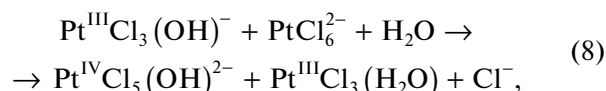
Цепная фотоаквация $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$

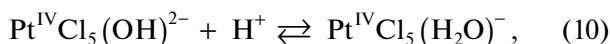
Цепная фотоаквация $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ [4–8] описывается механизмом (5)–(11) [8] (сверхбыстрые стадии, описанные выше, опущены). Атом хлора исчезает, не оказывая влияния на цепные процессы [7].

Инициирование цепи

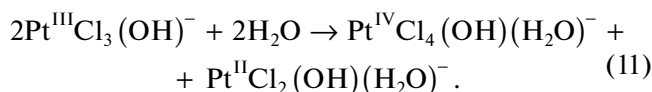


Продолжение цепи





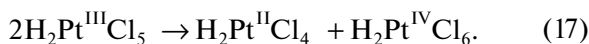
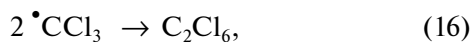
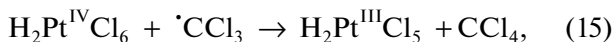
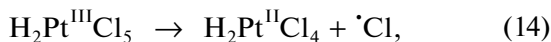
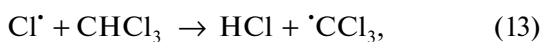
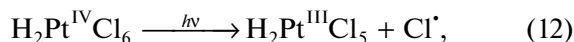
Обрыв цепи



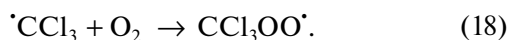
Два интермедиата Pt(III) предполагаемого состава $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{OH})^-$ обнаружены в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу [7, 19] (следует отметить, что состав лигандов в интермедиатах строго не доказан). Интерпретация интермедиатов Pt(III) основана на квантово-химических расчетах Гурсо с сотр. [20, 23–25], проведенных в 80-е годы прошлого века релятивистским самосогласованным методом MS X α [26]. Уверенность в адекватности расчетов методом MS X α подтверждается успешностью его применения для расчетов ЭСП стабильных комплексов тяжелых металлов [27–29]. Однако воспроизведение этих расчетов на базе современных методов квантовой химии является актуальной задачей.

Цепная фотохимия гексахлорплатината(IV) в хлороформе

Хоггард с соавторами [30, 31] на основе стационарных методов исследования предложили цепной процесс фотовосстановления комплексов $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе (оба соединения не диссоциируют в данном растворителе), представленный для случая кислоты уравнениями (12)–(17).



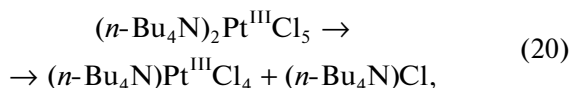
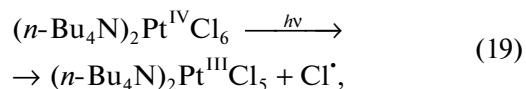
Однако радикал $\cdot\text{CCl}_3$, играющий роль переносчика цепи в механизме Хоггарда, реагирует с кислородом с образованием перекисного радикала $\text{CCl}_3\text{OO}^{\cdot}$ (18), причем константа скорости близка к диффузионной [32]



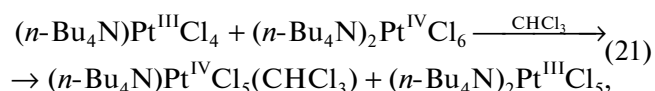
Радикал $\text{CCl}_3\text{OO}^{\cdot}$, обладая окислительными свойствами [33, 34], не может заменить радикал $\cdot\text{CCl}_3$ в реакции продолжения цепи (15). Это озна-

чает, что квантовый выход фотолиза $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе должен был зависеть от концентрации растворенного кислорода, однако экспериментально эта зависимость не проявляется [9]. Этот факт позволил нам предложить другой механизм фотолиза $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ (19)–(22), который объясняет все имеющиеся данные по стационарному и лазерному импульсному фотолизу [9].

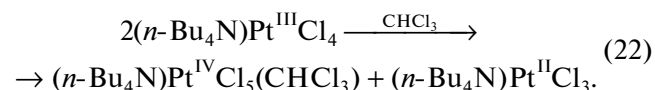
Зарождение цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи

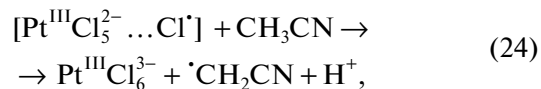


В этом случае цепные процессы в воде (5)–(11) и хлороформе (19)–(22) аналогичны и включают восстановительную фотодиссоциацию и последующее развитие цепных процессов с участием интермедиатов Pt(III) (зарегистрированных в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу). Атом хлора и/или продукты его реакций (радикал $\cdot\text{CCl}_3$) не участвуют в процессе. Растворитель участвует только в роли сольватирующего агента.

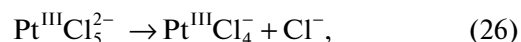
Цепная фотосольватация $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в ацетонитриле

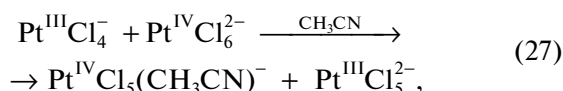
Фотовозбуждение $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в ацетонитриле приводит к цепной фотосольватации с образованием комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})^{2-}$ [10, 35]. Механизм фотолиза представлен уравнениями (23)–(30), учитываемыми как сверхбыстрые стадии, так и цепные процессы.

Сверхбыстрая стадия и зарождение цепи

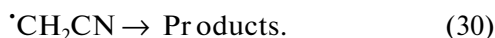
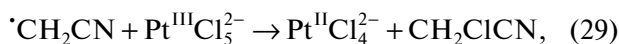
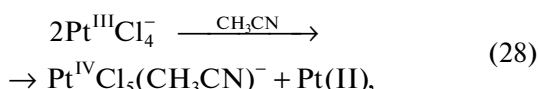


Продолжение цепи

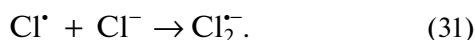




Обрыв цепи



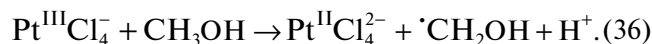
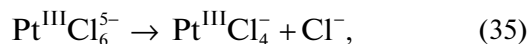
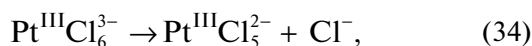
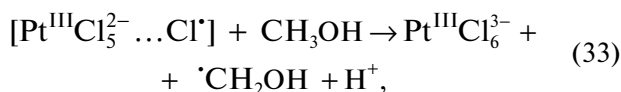
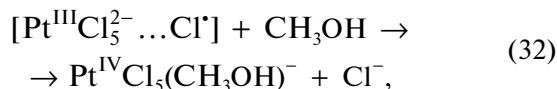
Необходимость введения стадии сверхбыстро-го переноса электрона с молекулы растворителя на первичную Адамсоновскую радикальную пару обусловлена тем, что даже при очень больших концентрациях (до 0.01 М) свободных ионов Cl^- в растворе нам не удалось (в отличие от случая водных растворов [7]) зафиксировать выход атома хлора в объем растворителя по образованию дигаллоидного анион-радикала $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (реакция (31)) [10].



Образовавшиеся в результате переноса электрона радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ вносят вклад в обрыв цепи (реакция (29)) но их влияние на кинетику фотосольватации невелико [10].

Фотохимия комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в спиртах

В метаноле и этаноле, в отличие от трех рассмотренных выше растворителей, цепные процессы не развиваются [11]. После первичного процесса – внутрисферного переноса электрона с образованием Адамсоновской радикальной пары (23), протекают параллельные реакции обратного переноса электрона (32), приводящего к фотосольватации исходного комплекса, и переноса электрона с молекулы растворителя на Адамсоновскую радикальную пару (33), что запускает механизм восстановления платины до двухвалентного состояния (34)–(36) [12–14].

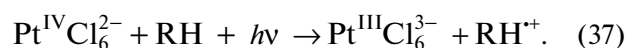


Далее будут выделены ключевые факторы, которые могут определять влияние растворителей на фотохимию комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$: энергетика

процессов (1), константа скорости реакции атома хлора с растворителем (2) и соотношение скоростей передачи и обрыва цепи (3).

1. ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА С РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВОЗБУЖДЕННЫЙ СВЕТОМ КОМПЛЕКС

Прежде всего зададимся вопросом о возможности фотоиндуцированного переноса электрона с растворителя на возбужденный светом комплекс с энергетической точки зрения. Для этого не обязательно рассматривать механизм в деталях, можно ограничиться рассмотрением энергетики реакции (37) – до диссоциации первичного катион-радикала растворителя на радикал растворителя и H^+ .



Энергию кванта, при которой процесс возможен, можно оценить из неравенства (I)

$$h\nu \geq E_i + E_{red}^{Pt} + \Delta(\Delta G_{solv}) + E_{Coulomb}, \quad (I)$$

где E_i – потенциал ионизации растворителя, E_{red}^{Pt} – энергия, необходимая для восстановления $\text{Pt}(\text{IV})$ до $\text{Pt}(\text{III})$, $\Delta(\Delta G_{solv})$ – разность свободных энергий Гиббса сольватации продуктов и реагентов, $E_{Coulomb}$ – энергия кулоновского притяжения образовавшихся ионов. Свободную энергию Гиббса сольватации ионов оценивали по формуле Борна

$$\Delta G_{solv}^0 = -\frac{z^2 e^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (II)$$

где a и ze – радиус и заряд иона соответственно. Энергию кулоновского взаимодействия ионов вычисляли по формуле

$$E_{Coulomb} = \frac{z_1 z_2 e^2}{R\epsilon} \quad (III)$$

где $z_1 e$, $z_2 e$, R – заряды ионов и расстояние между ними.

Проведем оценку для $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в метаноле. Вертикальная энергия ионизации (ВЕИ) в газовой фазе равна 10.94 эВ, в жидкости – на 1 эВ меньше, 9.99 эВ [36]. Комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ является умеренным окислителем (окислительно-восстановительный потенциал для реакции двухэлектронного восстановления $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-} = \text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$ равен + 0.734 В [37, с. 217]), так что при восстановлении $\text{Pt}(\text{IV})$ до $\text{Pt}(\text{II})$ энергия выделяется. Для получения наиболее жесткой оценки будем считать, что окислительно-восстановительный потенциал для реакции одноэлектронного восстановления $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-} = \text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ равен нулю.

Таблица 1. Энергетические параметры гипотетической реакции переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (37). Оценка по формулам (I)–(III). E_i^{gas} и E_i^{liq} – газофазный и жидкофазный потенциалы ионизации растворителя. Окислительно-восстановительный потенциал одноэлектронного восстановления $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-} = \text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-} + \text{Cl}^-$ принят равным нулю. Радиус ионов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ принят равным 4.1 Å. Расстояние R для оценки энергии кулоновского взаимодействия принято равным $4.1 \text{ \AA} + d_{\text{solv}}$, где d_{solv} – диаметр молекулы растворителя. $h\nu$ (λ) – граничная энергия кванта (длина волны) излучения, при которых процесс разрешен по энергии

Растворитель	ϵ	E_i^{gas} , эВ	E_i^{liq} , эВ	d_{solv} , Å	R, Å	$h\nu$, эВ	λ , нм
CH_3OH	32.6	10.94 [36]	9.99 [36]	4 [39]	8.1	1.43	864
CH_3CN	37.5	12.20 [40]	11.2*	4.26 [41]	8.36	2.66	465
H_2O	78.5	12.62 [36]	11 [36]	2.8 [42]	6.9	2.52	490

* При отсутствии литературных данных полагали $E_i^{\text{liq}} = E_i^{\text{gas}} - 1$ эВ.

Радиус иона $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ равен 4.1 Å (длина связи Pt–Cl в ионе равна 2.32 Å [16], радиус иона Cl^- равен 1.81 Å [38]). Радиус иона $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ примем равным той же величине. Сольватацию катион-радикала $\text{CH}_3\text{OH}^{\cdot+}$ учитывать не нужно, т.к. нам известна экспериментальная энергия ионизации в жидкой фазе. В результате получаем за счет сольватации $\Delta(\Delta G_{\text{soln}}) = (-8.4 \text{ эВ})$. Диаметр молекулы метанола примем равным ее кинетическому диаметру ($\sim 4 \text{ \AA}$ [39]), соответственно, расстояние между анионом $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ и протоном считаем равным 8.1 Å. Тогда для энергии кулоновского взаимодействия $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ и $\text{CH}_3\text{OH}^{\cdot+}$ получаем (-0.17 эВ). Таким образом, минимальная энергия кванта, согласно уравнению (I), получается равной 1.43 эВ, что соответствует длине волны возбуждения 864 нм. То есть, для $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ фотоиндуцированный перенос электрона с молекулы метанола возможен при облучении любым видимым светом.

Энергетические параметры реакции (37) для воды и ацетонитрила оценивали аналогично. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что и для этих растворителей процесс переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс при УФ-возбуждении, обычно используемом в экспериментах по фотохимии $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$, не запрещен по энергетическим соображениям. Поскольку этот процесс реализуется в спиртах и ацетонитриле и не реализуется в воде, понятно, что энергетические соображения не играют решающей роли.

Для хлороформа процесс (37) не актуален, поскольку в отсутствие диссоциации компенсировать энергию, необходимую для ионизации растворителя, нечем.

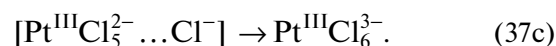
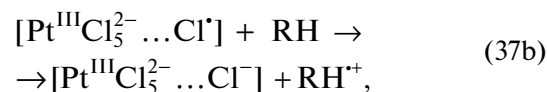
2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АТОМА ХЛОРА С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Полагая, что первичный интермедиат, зарегистрированный в воде, спиртах и ацетонитриле, представляет собой Адамсоновскую радикальную пару $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-} \dots \text{Cl}^{\cdot}]$, можно предположить следующую механизм реакции (37):

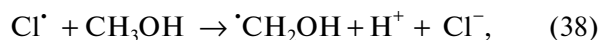
(а) в результате внутрисферного фотопереноса электрона образуется Адамсоновская радикальная пара;

(б) электрон переносится с молекулы растворителя на атом хлора радикальной пары;

(с) октаэдрическая структура комплекса платины (теперь уже трехвалентной, а не четырехвалентной) восстанавливается (реакции (24) для ацетонитрила и (33) для метанола).



Поскольку можно полагать, что атом хлора в Адамсоновской радикальной паре слабо связан с комплексным катионом, интересно посмотреть на константы скорости реакции свободного атома хлора с растворителями (реакции (13) (с хлороформом), (38)–(40), табл. 2).



Константа скорости реакции атома хлора с метанолом близка к диффузионной, в то время как в ацетонитриле и хлороформе она на три порядка меньше. Вода ввиду невозможности переноса атома водорода представляет собой особый случай.

Таблица 2. Константы скорости реакции свободного атома хлора с растворителями

Реагент	Номер реакции	Растворитель	k	Ссылка
CH ₃ OH	38	CCl ₄	$5.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[43]
			$2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[44]
CH ₃ CN	39	CH ₃ CN	$*5.4 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$	[45]
CHCl ₃	13	CCl ₄	$1.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[46]
			$**(1.2-1.8) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$	[43]
H ₂ O	40	H ₂ O	$2.5 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$	[47]
			$1.6 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$	[48]

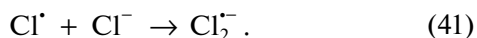
* Приведенная в [45] бимолекулярная константа скорости $2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ представляет собой произведение фактически определенной авторами работы мономолекулярной константы и обратного молярного объема ацетонитрила.

** Использованы разные методы, давшие несколько отличающиеся значения константы скорости.

Характерное время жизни Адамсоновской радикальной пары в воде, метаноле и ацетонитриле составляет соответственно 220 [19], 350 [19] и 370 пс [10]. При коэффициенте диффузии $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ время $\tau = 300$ пс соответствует диффузионному расхождению пары [Pt^{III}Cl₅²⁻ ... Cl[•]] на 5 Å ($x^2 \sim D\tau$). То есть, время жизни Адамсоновской пары близко к диффузионному. Сравним его со временем жизни атома хлора в разных растворителях.

Характерное время жизни атома хлора в воде — несколько микросекунд — на много порядков величины превышает время диффузионного расхождения пары. Никаких специфических взаимодействий между молекулами растворителя и атомом хлора за это время не возникает. Диффузионное расхождение пары дает старт дальнейшим термическим процессам (6)–(11), обеспечивающим в конечном итоге цепную фотосольватацию.

Характерное время жизни атома хлора в ацетонитриле составляет 20 нс. Если бы в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу Pt^{IV}Cl₆²⁻ в CH₃CN возникали свободные атомы хлора, то при добавлении в раствор 10⁻² М свободных хлорид-ионов около половины этих атомов образовали бы дигалоидный анион-радикал Cl₂⁻ по реакции (41), которая является диффузионно-контролируемой [49]. Однако в работе [10] в описанном эксперименте не было обнаружено никаких следов дигалоидного анион-радикала. Отсюда следует справедливость первичного механизма (23)–(25). Электрон переносится с молекулы растворителя на атом хлора Адамсоновской радикальной пары, процесс описывается реакциями (37а)–(37с).



Для молекулы метанола константа скорости реакции с атомом хлора, измеренная в CCl₄ (табл. 2), близка к диффузионной. Оценив диффузионную

константу скорости в CCl₄ по формуле $k_D = \frac{8RT}{3000\eta}$ [50], получим значение $7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Из наблюдаемой константы скорости $k_{obs} = \frac{k_D k_{kin}}{k_D + k_{kin}}$ по литературным данным табл. 2 получим, что бимолекулярная кинетическая константа скорости лежит в интервале $(4-25) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Мономолекулярная константа скорости переноса электрона в паре [•]Cl...CH₃OH связана с кинетической константой соотношением $k_{kin} = k_{mono}V$ [51], где $V = 4\pi R^2\Delta$ — объем реакционной зоны, R — суммарный радиус реагентов (≈ 2.8 Å), Δ — ширина реакционной зоны. Полагая $\Delta \approx 1$ Å, получаем $V \approx 0.06 \text{ M}^{-1}$. В результате даже при минимальном значении кинетической константы $4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ характерное время жизни свободного атома хлора в метаноле составляет 15 пс (близкое значение ≈ 10 пс получается при формальном определении мономолекулярной константы как $k_{mono} = k_{kin}/V_{\mu}$, где V_{μ} — молярный объем метанола). Таким образом, время жизни атома хлора в составе Адамсоновской радикальной пары в метаноле более чем на порядок превышает его время жизни в объеме растворителя. Оно определяется параллельными реакциями (32) и (33).

Константа скорости гибели атома хлора в хлороформе (табл. 2) в 300 раз меньше минимальной кинетической константы скорости его гибели в метаноле. Это позволяет оценить время жизни атома хлора в хлороформе величиной 5 нс.

Подводя итоги сказанному в этом разделе, отметим, что атом хлора в составе Адамсоновской радиальной пары играет главную роль в ранних стадиях фотохимических процессов в метаноле и ацетонитриле. В воде и хлороформе диссоциация радикальной пары (или ее аналога в неполярном растворителе) приводит к диффузии атома хлора в объеме растворителя. После этого ни сам атом

хлора, ни продукты его реакций с растворителем не оказывают существенного влияния на реакции комплексов платины. В дальнейших цепных процессах (6)–(11) и (19)–(22) растворитель (вода и хлороформ) играет только роль лиганда. Этим и объясняется кажущееся парадоксальным сходство фотохимии гексахлорплатината(IV) в воде и хлороформе.

3. КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Рассмотрим константы скорости реакций, отвечающих за развитие цепи в разных растворителях.

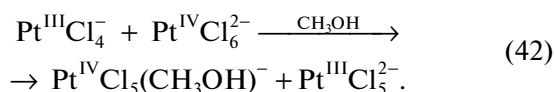
Ацетонитрил (реакция (27)): $k_{27} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [10].

Хлороформ (реакция (21)): $k_{21} = (2.1 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [9].

Вода (реакция (8)): константа не измерена, есть только оценка из работы [7]. Но, судя по тому факту, что константа диспропорционирования $2k_{11} = (4.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [4] имеет тот же порядок величины, что для ацетонитрила [10] и хлороформа [9], константа скорости продолжения цепи тоже должна быть $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, в случаях развития цепных реакций время жизни в типичных условиях эксперимента по лазерному импульсному фотолизу ($[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]_0 \sim 10^{-4} \text{ M}$) мы всегда имеем для скорости реакции продолжения цепи (константа скорости k_c) $k_c \times [\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]_0 \sim 10 \text{ c}^{-1}$.

В случае метанола диссоциация интермедиата Pt(III) – комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ (реакция (35)) протекает с константой скорости $(4.9 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ [12–14]. Константа скорости гибели последнего интермедиата Pt(III) – комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ – не измерена. Предположим, что константа скорости (псевдопервого порядка) реакции $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ с растворителем (36) лежит в интервале 10^2 – 10^3 c^{-1} . В этом случае гипотетическая реакция продолжения цепи (42) (аналогичная реакции (27)), которая должна иметь константу скорости $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (ее значение не должно сильно отличаться от случаев ацетонитрила и хлороформа), не сможет конкурировать с реакцией (36), и цепи не будут развиваться.



По всей вероятности, именно указанное соотношение констант скоростей реакций (36) и (42) (или, другими словами, наличие специфического канала обрыва цепи в реакции переносчика цепи с растворителем) является причиной отсут-

ствия цепных фотохимических процессов в простых спиртах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что влияние растворителя на фотохимию комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ определяется величинами констант скорости сверхбыстрых реакций с участием первичного интермедиата Pt(III) и медленных реакций с участием комплексов Pt(III) – потенциальных переносчиков цепи в цепном процессе фотосольватации. Для доказательства механизмов фотолиза требуется проведение квантово-химических расчетов структуры и ЭСП предполагаемого первичного продукта фотолиза – Адамсоновской радикальной пары.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00246).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hershel J.* // *Phil. Mag.* 1832. № 1. P. 58.
2. *Ford P.C., Petersen J.D., Hintze R.E.* // *Coord. Chem. Rev.* 1974. V. 14. № 1. P. 67.
3. *Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Khmelinskii I.* // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2015. V. 24. P. 1.
4. *Wright R.C., Laurence G.S.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972. № 3. P. 132.
5. *Балашев К.П., Васильев В.В., Зимняков А.М., Шагултанова Г.А.* // *Коорд. Хим.*, 1984, Т. 10. № 7. С. 976.
6. *Балашев К.П., Блинов И.И., Шагултанова Г.А.* // *Журн. Неорг. Хим.* 1987. Т. 32. № 10. С. 2470.
7. *Znakovskaya I.V., Sosedova Yu.A., Glebov E.M., Grivin V.P., Plyusnin V.F.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005. V. 4. № 11. P. 897.
8. *Глебов Е.М., Коломеец А.В., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Ткаченко Н.В., Лемметяйнен Х.* // *Изв. АН Сер. Хим.* 2013. № 7. С. 1540 [*Glebov E.M., Kolomeets A.V., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Tkachenko N.V., Lemmettyinen H.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Edit.* 2013. V. 62. № 7. P. 1540 (Engl. Transl.)].
9. *Matveeva S.G., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Vasilchenko D.B., Glebov E.M.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2018. V. 359. P. 80.
10. *Matveeva S.G., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Mereshchenko A.S., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 325. P. 13.
11. *Поздняков И.П., Глебов Е.М., Матвеева С.Г., Плюснин В.Ф., Мельников А.А., Чекалин С.В.* // *Изв. АН Сер. Хим.* 2015. № 8. С. 1784 [*Pozdnyakov I.P., Glebov E.M., Matveeva S.G., Plyusnin V.F., Melnikov A.A., Chekalin S.V.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Edit.* 2015. V. 64. № 8. P. 1784 (Engl. Transl.)].

12. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F., Blinov I.I., Balashev K.P.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1990. V. 51. № 1. P. 167.
13. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1990. V. 51. № 3. P. 379.
14. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. V. 59. № 1. P. 153.
15. *Vlcek Jr. A.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200–202. P. 933.
16. *Williams R.J., Dillin D.R., Milligan W.O.* // Acta Cryst. 1973. V. B29. № 7. P. 1369.
17. *Jorgensen C.K.* // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. № 4. P. 518.
18. *Swihart D.L., Mason W.R.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 7. P. 1749.
19. *Glebov E.M., Kolomeets A.V., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 13. P. 5768.
20. *Goursot A., Kirk A.D., Waltz W.L., Porter G.B., Sharma D.K.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 1. P. 14.
21. *Adamson A.W., Sporer A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 15. P. 3865.
22. *Endicott J.F., Ferraudi G.J., Barber J.R.* // J. Phys. Chem. 1975. P. 79. № 6. P. 630.
23. *Goursot A., Chermette H., Peigault E., Chanon M., Waltz W.L.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 22. P. 3618.
24. *Goursot A., Chermette H., Waltz W.L., Lillie J.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 12. P. 2241.
25. *Waltz W.L., Lillie J., Goursot A., Chermette H.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28, № 12. P. 2247.
26. *Slater J.C., Johnson K.H.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 3. P. 844.
27. *Goursot A., Penigault E., Chermette H.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. № 2. P. 215.
28. *Goursot A., Chermette H., Daul C.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 3. P. 305.
29. *Goursot A., Chermette H.* // Can. J. Chem., 1985. V. 63. № 7. P. 1407.
30. *Monreal O., Esmali T., Hoggard P.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 265. P. 279.
31. *Monreal P.E., Vogler A.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 348. P. 229.
32. *Monig J., Bahnemann D., Asmus K.-D.* // Chem.-Biol. Interact. 1983. V. 47. № 1. P. 15.
33. *Packer J.E., Wilson R.L., Bahnemann D., Asmus K.-D.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1980. P. 296.
34. *Packer J.E., Mahood J.S., Wilson R.L., Wolfenden B.S.* // Int. J. Radiat. Biol. 1981. V. 39. № 2. P. 135.
35. *Балашев К.П., Блинов И.И., Шагисултанова Г.А.* // Кинетика и катализ. 1987. V. 28. № 4. С. 801 [*Balashev K.P., Blinov I.I., Shagisultanova G.A.* // Kinet. Catal. 1987. V. 28. № 4. P. 696 (Engl. Transl.)].
36. *Bhattacharyya D., Zhang Y., Elles Ch.D., Bradforth S.E.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. № 27. P. 5789.
37. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 322 с.
38. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 130.
39. *Shah D., Kissick K., Ghorpade A., Hannah R., Bhattacharyya D.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 179. № 1–2. P. 185.
40. *NIST Webbook.* <https://webbook.nist.gov>
41. *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database,* <http://cccbdb.nist.gov>
42. *D'Arrigo C.* // Am. J. Physiol. 1978. V. 235. № 1. P. 109.
43. *Chateaneuf J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 1. P. 442.
44. *Sumiyoshi T., Miura K., Hagiwara H., Katayama M.* // Chem. Lett. 1987. № 7. P. 1429.
45. *Foergeteg S., Berces T.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 73. № 3. P. 187.
46. *Sumiyoshi T., Katayama M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 5. P. 1293.
47. *McElroy W.J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 6. P. 2435.
48. *Klaning U.K., Wolff T.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 1. P. 243.
49. *Neta P., Huie R.E., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 3. P. 1027.
50. *Энтелис С.Г., Тугер Р.П.* Кинетика реакций в растворах. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
51. *Berdnikov V.M., Doktorov A.B.* // Chem. Phys. 1982. V. 69. № 1–2. P. 205.

УДК 542.943-92:628.349

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Н. А. Иванцова*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия*

**E-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Исследованы процессы окисления формальдегида в водной среде при индивидуальном и совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода. Установлено, что максимальные степени и скорости окисления наблюдаются при фотоокислении в присутствии пероксида водорода и достигают 99%. Доказано, что на получение высоких степеней окисления оказывают влияние исходные концентрации формальдегида и пероксида водорода. Предложен возможный механизм окисления формальдегида при фотоллизе его водного раствора.

Ключевые слова: фотоокисление, формальдегид, продукты деструкции, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0023119321030050

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Все чаще отмечается и обсуждается пагубное влияние формальдегида на окружающую среду. Это вещество вызывает серьезные загрязнения и отравляет живые организмы. Также, учитывая тот факт, что данное соединение внесено в список веществ, представляющих канцерогенную опасность для человека, разработка новых методов очистки, направленных на предотвращение поступления формальдегида в окружающую среду, имеет актуальное значение.

Традиционные методы очистки природных и сточных вод, содержащих микрозагрязнители (в частности формальдегид) в большинстве случаев малоэффективны, а такие методы как, например, сорбция обладают избирательной эффективностью [1].

В связи с этим, эффективными следует признать способы очистки воды от формальдегида, основанные на процессах окислительной деструкции. Усовершенствованные окислительные методы (Advanced Oxidation Methods – АОМs) [2, 3] в последнее время находят широкое применение в решении проблем очистки сточных вод от органических соединений. В основе таких процессов лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами [4], которые, в свою очередь, или дополнительно увеличивают скорость реакции окисления или, наоборот, выступают в качестве поглотителей радикалов и существенно снижают эффек-

тивность деструкции органического соединения. К АОМs относится совместное действие ультра-звука с УФ-излучением, пероксидом водорода, озоном, сочетание O_3/H_2O_2 , $O_3/УФ$, $УФ/H_2O_2$, H_2O_2 + катализатор, электрохимическое действие совместно с озонированием, каталитическое, фотокаталитическое озонирование, гетерогенные фотокаталитические процессы, а также различные комбинации этих методов [2–5].

Кроме того, для оценки перспективы использования АОМs технологий необходимо расширить базу данных (как теоретических, так и экспериментальных) относительно условий получения максимальных синергетических эффектов действия индивидуальных окислителей (в частности, пероксида водорода и УФ-излучения) на органические примеси, способов их сочетания в одном технологическом процессе, положения метода в технологической схеме [6].

При окислении большинства сложных органических соединений (в частности фенола) происходит образование формальдегида как одного из основных продуктов деструкции. Природа продуктов деструкции представляет особый интерес, поскольку даже при полном разложении основного вещества они будут определять качество очистки [7]. В большинстве работ по окислению любого рода органических соединений в большей степени уделяют внимание деструктивной способности его, нежели изучению образующихся продуктов разложения. Но в работах [7–11] показано, что при окислительной

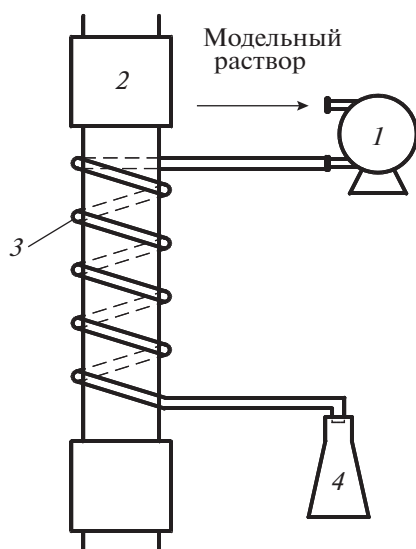


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приемник.

деструкции, например, фенола или поверхностно-активных веществ (ПАВ) или активных фармацевтических субстанций (АФС) в водных растворах, с течением времени происходит накопление одноосновных карбоновых кислот и формальдегида.

Целью данной работы было исследование деструкции формальдегида в водном растворе при индивидуальном воздействии ультрафиолетового излучения и комбинации ультрафиолетового излучения и пероксида водорода и сравнение этих результатов с данными работы [8] по деструкции фенола в идентичных условиях с целью выяснения механизмов протекающих процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования по окислительной деструкции модельных растворов формальдегида (СНОН) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1 и подробно описана в работе [8]. С помощью перистальтического насоса раствор формальдегида (концентрация варьировалась в диапазоне 0.095–1.1 мг/л, т.е. 0.0032–0.0367 ммоль/л) поступает в

УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приемник. Минимальная интенсивность излучения УФ-ламп на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0.02535$ Вт/см². Время контакта жидкости с зоной облучения (τ , с) варьировали в диапазоне от 2 до 20 с. Для интенсификации процесса фотоокисления в обрабатываемые растворы вводили микродобавки пероксида водорода с концентрацией в пробе в диапазоне от 0.176 до 3.52 ммоль/л.

Массовую концентрацию формальдегида определяли фотометрическим методом, который основан на образовании в присутствии ионов аммония окрашенного в желтый цвет продукта реакции формальдегида с ацетилацетоном [12]. Концентрацию одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) определяли по цветной реакции данных соединений с м-ванадат аммония [13]. Для нахождения скоростей окислительной деструкции формальдегида проводилась обработка кинетических кривых разложения с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [8] выявлен предположительный механизм окисления фенола при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода (УФ/Н₂О₂), из которого следует, что основными продуктами окислительной деструкции фенола являются формальдегид и одноосновные карбоновые кислоты, причем, вероятно, формальдегид (в дополнение к НСО₃⁻) является конечным продуктом деструкции.

Экспериментально определено, что окислительная деструкция формальдегида при синергетическом воздействии УФ-излучения и пероксида водорода (УФ/Н₂О₂) (табл. 1) значительно выше, чем при индивидуальном воздействии. Уже в начальный момент времени степень окисления (α) возрастает почти до 100%.

Концентрация (доза) реагентов оказывает существенное влияние на любой процесс очистки воды, в том, числе на процессы окисления. Найдено (рис. 2 и табл. 2), что при увеличении концен-

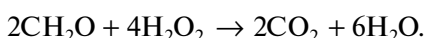
Таблица 1. Максимальные степени окисления формальдегида (Сн=variог) при различных типах воздействия; [Н₂О₂] = 3.52 ммоль/л

Исходная концентрация формальдегида, мкмоль/л	Тип воздействия		
	только Н ₂ О ₂	только УФ	УФ/Н ₂ О ₂
3.3	14	55	99
10	9	42	97
20	7	35	95

трации пероксида водорода максимальные степень и скорость окисления формальдегида возрастают.

При концентрации пероксида водорода меньше 1 ммоль/л, возрастание степени окисления во времени происходит постепенно. При концентрациях, превышающих 1 ммоль/л, степень окисления резко увеличивается в течение первых секунд, что говорит о быстрой деструкции формальдегида.

Согласно стехиометрической реакции концентрация пероксида водорода, необходимая для полного окисления формальдегида до диоксида углерода и воды с концентрацией 20 мкмоль/л равна 0.08 ммоль/л.



Доказано, что стехиометрической концентрации пероксида водорода недостаточно для полного окисления формальдегида. В связи с этим, необходимо создание избыточной концентрации пероксида водорода, что позволит увеличить выход гидроксильных радикалов (ОН•).

При использовании технологии УФ/Н₂О₂ на образование радикалов ОН• и окисление расходуется около 10% от введенной дозы пероксида водорода. Избыточная концентрация Н₂О₂ необходима для повышения вероятности поглощения УФ-излучения молекулами Н₂О₂. В свою очередь оставшийся пероксид водорода необходимо удалять до уровня концентраций ≤0.1 мг/л, например, с помощью фильтрации через активированный уголь.

Процесс разложения органических соединений различен. Состав промежуточных продуктов окисления того или иного органического соединения зависит от строения молекулы. Так, например, при окислении фенола во всех случаях первой стадией является отрыв атома водорода от окси-группы фенола с последующим раскрытием ароматического ядра и образованием сравнительно малотоксичных производных непредельных альдегидов и кислот [14]. Также, например, при окислении ПАВ происходит ряд последовательных реакций с образованием кислот, спиртов и альдегидов, например, при озонировании алкилбензолсульфонатов согласно [10, 14] происходит образование озонидов, формальдегидов, органических кислот (в том числе муравьиной) и углекислот.

Таким образом, механизм окисления формальдегида имеет важное представление. Экспериментально обнаружено (рис. 3), что при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода кинетика образования суммы одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) описывается кривой с выраженным максимумом. Экстремальный характер зависимости может быть связан с тем, что карбоновые кислоты не

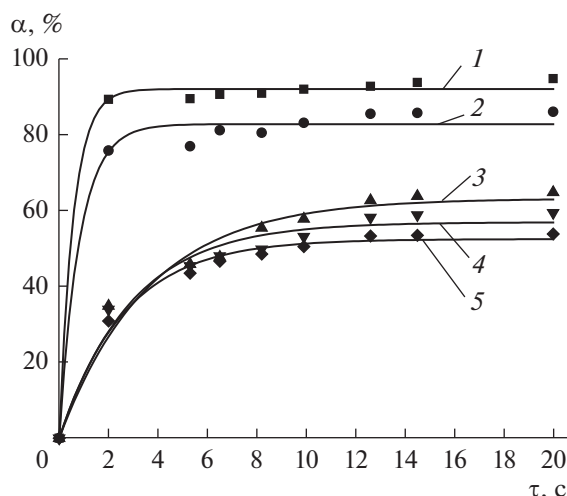
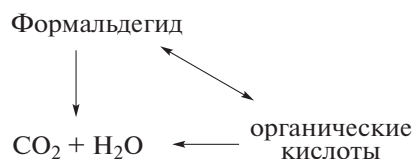


Рис. 2. Зависимость степени окисления формальдегида (Сн = 20 мкмоль/л) при совместном воздействии пероксида водорода и УФ-излучения. 1 – [Н₂О₂] = 3.52 ммоль/л; 2 – [Н₂О₂] = 1.76 ммоль/л; 3 – [Н₂О₂] = 0.88 ммоль/л; 4 – [Н₂О₂] = 0.44 ммоль/л; 5 – [Н₂О₂] = 0.18 ммоль/л.

являются конечными продуктами деструкции в системе УФ/Н₂О₂.

Предположительный механизм окисления формальдегида при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода, схематично можно представить следующим образом:



Из схемы видно, что часть формальдегида окисляется до углекислоты и воды, часть до одноосновной карбоновой кислоты, которая, в свою очередь, может либо перейти обратно в формальдегид, либо окислиться до диоксида углерода и воды, которые являются конечными продуктами окис-

Таблица 2. Максимальные степени и скорости окисления формальдегида (Сн = 20 мкмоль/л) при различных дозах пероксида водорода при воздействии УФ/Н₂О₂

Концентрация Н ₂ О ₂ , ммоль/л	Максимальная степень окисления, %	Скорость окисления, мкмоль/л · с
0.18	54	3.2
0.44	60	3.8
0.88	65	3.6
1.76	86	20.2
3.52	95	32.4

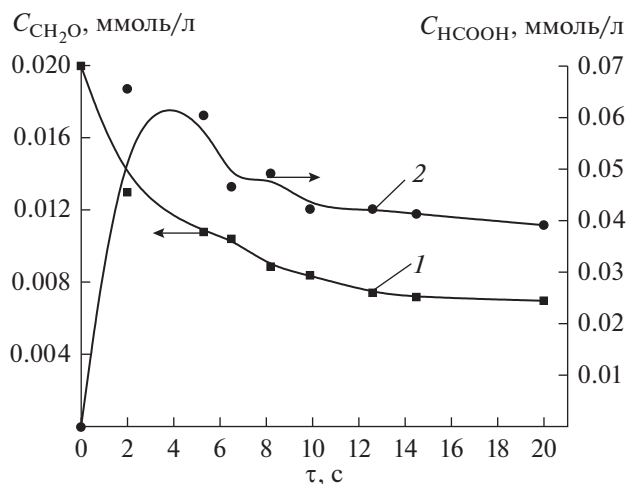
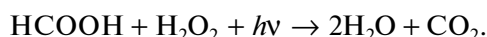
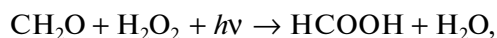


Рис. 3. Кинетика деструкции формальдегида (1) и образования одноосновных карбоновых кислот (в пересчете на муравьиную кислоту) (2) при совместном воздействии УФ/Н₂О₂ ([Н₂О₂] = 0.88 ммоль/л).

лительной деструкции формальдегида. Реакционно это может выглядеть следующим образом:



Таким образом, соотнеся данные в работе [8] с полученными результатами по окислению формальдегида в системе УФ/Н₂О₂ полная деструкция фенола до диоксида углерода и воды происходит через образование промежуточных продуктов — одноосновных карбоновых кислот и формальдегида, при этом формальдегид в большей степени является конечным продуктом окисления. Процесс трансформации кислот в альдегиды при окислении фенола не наблюдали, вероятно, так как, система УФ/Н₂О₂ является проточной и основное количество активных радикалов расходуется на реакции с исходным веществом, который разлагается более эффективно и непрерывно вводится в систему.

ВЫВОДЫ

Совокупность представленных данных показывают несомненные преимущества применения для окисления формальдегида систему УФ/Н₂О₂ по сравнению с индивидуальным воздействием. При фотоокислении водного раствора формальдегида в присутствии пероксида водорода принимают участие активные частицы, которые позволяют увеличить скорости процессов деструкции, т.е. снизить энергозатраты и повысить эффективность очистки. Особую роль в окислительных процессах формальдегида играет концентрация введенных микродобавок, таких как пероксида водорода. Экспериментально обнаружено, что при фотоокислении формальдегида происходит образование промежуточных продуктов — одноосновных карбоновых кислот, которые в свою очередь при соблюдении условий: высокие концентрации активных частиц и большее время воздействия, деструктируют в диоксид углерода и воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кармазинов Ф.В. Ультрафиолетовые технологии в современном мире. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2012. 392 с.
2. Poyatos J.M., Hontoria E., Osorio E. // Water Air and Soil Pollution. 2010. V. 205. № 1–4. P. 187.
3. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. // Ozone Science and Engineering. 1987. V. 9. P. 335.
4. Желовицкая А.В., Ермолаева Е.А., Дресвянников А.Ф. // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 6. С. 211.
5. Tufail A., Price W.E., Hai F.I. // Chemosphere. Elsevier Ltd. 2020. V. 260. P. 127.
6. Гончарук В.В. Наука о воде. Киев.: НПП "Издательство "Наукова думка" НАН Украины", 2010. 511 с.
7. Гриневиц В.И., Пластилина Н.А., Рыбкин В.В., Бубнов А.Г. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 2. С. 182.
8. Иванцова Н.А., Паничева Д.А., Кузнецов О.Ю. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 13.
9. Иванцова Н.А., Петрищева М.С. // Вода: Химия и Экология. 2013. № 10. С. 90.
10. Иванцова Н.А., Шепелева О.Н. // Водоочистка. 2013. № 2. С. 27.
11. Иванцова Н.А., Емжина В.В., Кручинина Н.Е., Ахтямова А.И. // Вода. Химия и экология. 2017. № 7. С. 81.
12. ПНД Ф 14.1;2.97-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод. Москва. 1997. 11 с.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
14. Шевченко А.И., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. Киев.: Наукова Думка, 1978. 177 с.

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОЗ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССА СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2021 г. В. А. Ломовской^{а, *}, О. В. Суворова^а, Н. А. Абатурова^{а, **},
Н. Ю. Ломовская^а, С. А. Шатохина^а, С. А. Кулюхин^а

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

*E-mail: Lomovskoy@phycbe.ac.ru

**E-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Методом релаксационной спектроскопии изучено влияние электронного облучения (дозами до 53 кГр) на релаксационные свойства и сегментальную подвижность в молекулах поливинилового спирта. Показано, что радиолит приводит к образованию радикалов, не вызывающих сшивку цепей полимера. Облучение электронами вызывает линейное возрастание релаксационной микронеоднородности альфа-процесса на спектре внутреннего трения, выражающееся в расширении соответствующего пика потерь.

Ключевые слова: ускоренные электроны, радиационно-техническая установка, поливиниловый спирт, релаксационные процессы

DOI: 10.31857/S0023119321030074

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимеров радиационными методами одно из динамично развивающихся направлений исследований [1–11]. Одним из изучаемых полимеров является поливиниловый спирт (ПВС), который находит широкое применение в различных отраслях, благодаря своим свойствам: водорастворимость, прочность, безвредность, стойкость к органическим растворителям и маслам. Следует отметить, что ПВС используется при синтезе пористых материалов, обладающих высокой способностью сорбировать радиоактивные элементы [12].

Одним из наиболее чувствительных методов исследования основной взаимосвязи физико-химической механики является динамический метод внутреннего трения, который позволяет определить практически все физико-механические и физико-химические характеристики различных материалов в широком температурно-частотном диапазоне внешних условий воздействия на элементы исследуемой системы [13].

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$, полученные нами ранее для ПВС различной молекулярной массы в режиме свободных затухающих крутильных колебаний (λ – логарифмический декремент колебательного процесса, возбужденно-

го в структуре ПВС), позволили выявить в интервале температур от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ несколько локальных диссипативных процессов различной интенсивности, расположенных в различных температурных областях спектра [14–16]. Помимо спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в данном режиме внешнего деформирующего воздействия исследовалась и температурная зависимость частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$, что позволило рассчитать модуль упругости системы в целом и его локальные изменения по температуре.

Целью данного исследования являлось выявление влияния малых доз облучения ускоренными электронами (Electron Beam, EB) на изменения в спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостях частоты собственных затухающих колебаний $\nu = f(T)$, возбужденных в системе ПВС, и проведение теоретического анализа влияния дозы облучения на физико-механические и физико-химические характеристики сегментальной подвижности (α -процесса релаксации) в структуре ПВС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение ускоренными электронами проводили на радиационно-технологической установке КРТУ “Радуга” с вертикально расположенным

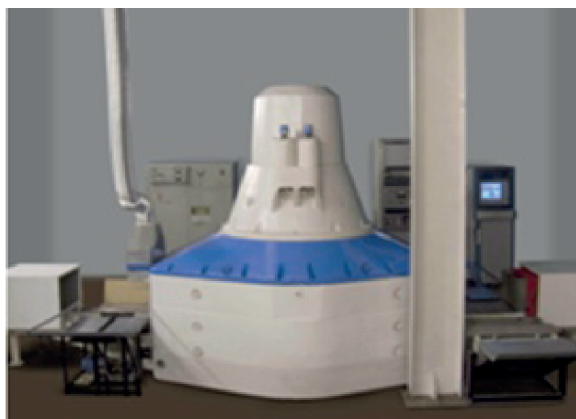


Рис. 1. Радиационно-технологическая установка КРТУ "Радуга".

ускорителем и колоколообразной биозащитой (рис. 1). Пучок электронов распространяется сверху вниз. Ускоритель завершается раструбом с магнитом системы развертки, который осуществляет сканирование электронного пучка в одной плоскости. На расстоянии ~ 45 см от выхода раструба, закрытого титановой фольгой толщиной 50 мкм, расположена площадка транспортной каретки (конвейера) для перемещения облучаемых объектов в зону облучения и обратно. Скорость движения каретки составляла 0.5–5.0 см/с, частота сканирования – около 4.0 Гц, угол сканирования – до 28° , частота следования 6-микросекундных импульсов пучка – до 300 Гц, средняя по спектру энергия пучка – 5 МэВ, энергия в максимуме спектра – около 6 МэВ, импульсный ток ускоренного пучка – около 250 мА. Настройкой скорости конвейера и частоты следования сгустков пучка устанавливали дозу, создаваемую за один период прохода на конвейере.

Подготовленные образцы в закрытых пробирках помещались на конвейере установки КРТУ "Радуга" перпендикулярно распространению пучка и направлению перемещения образцов на конвейере под сканируемым пучком при мощно-

сти дозы ~ 4 кГр/с, что обеспечивало однородное облучение образцов с заданной входной дозой. Доза облучения образцов за один проход на установке была настроена на величину 5 кГр и далее варьировалась (5.0...10.0... 20.0...50.0 кГр) путем выбора кратной скорости конвейера и прохождения объекта под пучком требуемое количество раз. Основные параметры проведения облучения представлены в табл. 1.

Доза контролировалась пленочными дозиметрами СО ПД(Э)-1/10 за один проход под пучком, кратные поглощенные дозы при облучении образцов определялись умножением на коэффициент кратности проходов. Минимальная плановая поглощенная доза (1 кГр) обеспечивалась за счет индивидуальных настроек установки. Данные измерений представлены в табл. 2.

В качестве объекта исследования использовали ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой $M = 31.4$ кДа и степенью гидролиза 98.7%. Пленки полимера готовили из его водных растворов концентрацией 8 вес. %. Для приготовления раствора брали определенную навеску ПВС, заливали ее дистиллированной водой и оставляли на 24 ч для набухания полимера. Затем приготовленную дисперсию выдерживали в кипящей водяной бане в течение 3 ч при постоянном перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Из полученного раствора после его охлаждения и удаления пузырьков воздуха отливали пленки на чашки Петри. Отлитые заготовки высушивали при температуре 22°C в течение 7 дней до полного отделения от подложки.

Из полученных пленок вырезались пластинки размером $65 \times 5 \times 0.2$ мм. Полученные пластинки помещались на 1 ч в термощкаф, нагретый до 100°C . После досушивания получали образцы ПВС, содержащие до 2.5% воды. Все образцы помещались в эксикатор над хлористым кальцием. Перед исследованием по облучению ускоренными электронами пластинки упаковывались в пробирки из полистирола и плотно закрывались крышкой. Серию пробирок с образцами облучали электронами до дозы в диапазоне от 1.8 до 53 кГр, в то время как пробирки с контрольными образцами оставались необлученными.

Следует отметить, что у облученных и необлученных образцов ПВС (в данном интервале доз облучения) потеря веса после нагревания и охлаждения от -150°C до $+150^\circ\text{C}$, непосредственно в ходе исследования, оставалась постоянной, равной $\sim 2-3\%$ (табл. 3). Выделяется только образец с дозой облучения 1.8 кГр, где потеря веса составила 3.5%. По-видимому, это вызвано образованием продуктов радиолитического распада воды в начале облучения, которые пластифицируют полимер. При дальнейшем проведении процесса облучения остатки влаги успевают испариться.

Таблица 1. Параметры проведения облучения

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

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

Таблица 2. Данные дозиметрии

Плановая поглощенная доза, кГр	Поглощенная доза (погрешность 15%), кГр
Минимальная (1.0)	1.8
5.0	5.3
10.0	9.63
20.0	21.2*
50.0	53.0*

* Расчетные дозы, кратные поглощенной дозе 5.3 кГр.

Спектры внутреннего трения образцов после воздействия ускоренных электронов изучали методом внутреннего трения, определяя температурную зависимость частоты и логарифмического декремента колебательного процесса [17]. Спектры внутреннего трения получали при частоте свободно-затухающих собственных колебаний, повышая температуру от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ со скоростью 2° в мин. Для контроля влияния дозы облучения эксперименты проведены как для облученных, так и для необлученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T)$ показало, что в интервале температур от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ в системе ПВС как исходного, так и облученного, наблюдается два диссипативных процесса различной интенсивности. Это α - и β -процесс. Наиболее интенсивный пик потерь (α -процесс) наблюдается в области температур стеклования ПВС $T_{\alpha} \approx 43^{\circ}\text{C}$ (рис. 2а, кривая 1). В области температур проявления на спектре

$\lambda = f(T)$ α -диссипативного процесса на температурной зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса $\nu = f(T)$ (рис. 2б) наблюдается существенный излом, что характеризуется дефектом модуля сдвига материала ПВС, т.е. ΔG . Величина дефекта модуля определялась из соотношения, учитывающего связь изменения частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, и изменения модуля сдвига материала этого образца [19]:

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

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

Изменение физико-механических характеристик α -процесса релаксации в ПВС в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами не является монотонно убывающим или монотонно возрастающим процессом. Незначительное увеличение дозы облучения до величины порядка $D = 5.3$ кГр приводит к уменьшению интенсивности диссипативных потерь α -процесса на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 2а). Одновременно с этим на частотной зависимости $\nu = f(T)$ наблюдается изменение величины $\Delta\nu_{\alpha}$, что свидетельствует об определенных изменениях как локального дефекта модуля ΔG_{α} , так и упругих характеристик всей системы ПВС в целом (табл. 3; рис. 3б). Увеличение дозы до значений порядка 60 кГр вызывает монотонное увеличение дефекта модуля, что приводит к общему снижению модуля сдвига ПВС, однако максимальное уменьшение модуля наблюдается при значениях $D = 5.3$ кГр.

Таблица 3. Физико-химические и физико-механические характеристики образцов ПВС до и после облучения ускоренными электронами

Доза (кГр)	Δm , %	$T_{\alpha \max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\lambda_{\alpha \max}$	$\nu_{\alpha \max}$ (Гц)	U_{α} (кДж/моль)	$\tau_{\alpha \max}$ (с)	$\Delta\tau_i$	ΔT_{α}	$\nu_{\alpha_n}/\nu_{\alpha_k}$	ΔG
0	2.7	44	0.65	1.85	62.01	0.086	0.06	11.10	2.27/1.19	0.73
1.8	3.5	39	0.51	1.69	61.32	0.094	0.07	12.40	2.17/1.08	0.75
5.3	2.6	41	0.52	1.43	62.13	0.111	0.10	13.60	2.17/1.08	0.75
9.63	2.3	42	0.51	1.57	62.20	0.101	0.10	15.00	2.16/1.08	0.75
21.2	2.2	44	0.51	1.65	62.34	0.096	0.09	15.00	1.99/1.15	0.67
53	2	48	0.50	1.43	63.60	0.112	0.13	15.20	2.17/1.13	0.73

Δm – потеря веса в процессе эксперимента по релаксационной спектроскопии; $T_{\alpha \max}$ – температура при $\lambda_{\alpha \max}$; $\lambda_{\alpha \max}$ – интенсивность потерь в пике α на спектре; $\nu_{\alpha \max}$ – частота при $\lambda_{\alpha \max}$; U_{α} – энергия активации α -процесса; $\tau_{\alpha \max}$ – время релаксации при $\lambda_{\alpha \max}$; $\Delta\tau_i$ – абсолютная ширина непрерывного спектра времен α -релаксации; ΔT_{α} – температурный интервал пика α -процесса при $\lambda = \frac{1}{2}\lambda_{\alpha \max}$; ν_{α_n} – частота начала пика α -потерь на спектре $\lambda_{\alpha} = f(T)$; ν_{α_k} – частота окончания α -процесса; ΔG – дефект модуля сдвига.

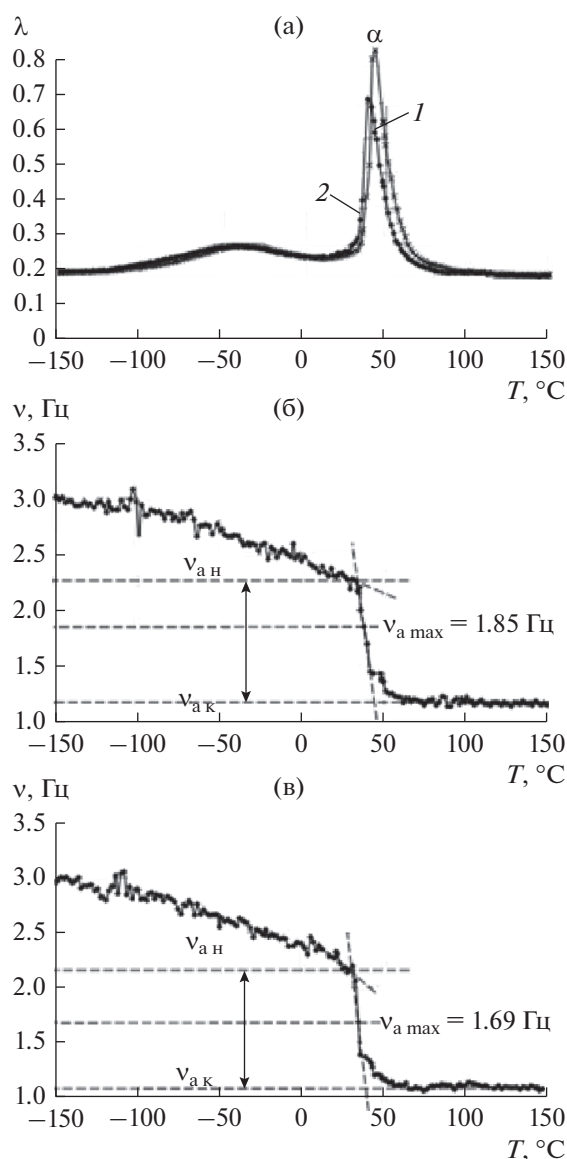


Рис. 2. Спектр внутреннего трения исходного образца ПВС (1) и облученного образца (2) с дозой облучения $D = 1.8$ кГр (а); температурная зависимость частоты свободно затухающего колебательного процесса, возбужденного в структуре исходного (контрольного) образца ПВС (б) и облученного образца (в).

Величина энергии активации α -процесса релаксации в ПВС определялась по соотношению [18]:

$$U_{\alpha} = \ln \frac{\tau}{\tau_0} RT_{\alpha \max} \quad (2)$$

Проведенные расчеты показывают, что энергия активации $U_{\alpha} = f(D)$ сначала уменьшается, достигая минимального значения при $D \approx 1.8$ кГр, а затем резко увеличивается (до значений $D = 5.3$ кГр). После этого она непрерывно и монотонно возрастает вплоть до увеличения дозы до значений порядка 60 кГр (рис. 3а).

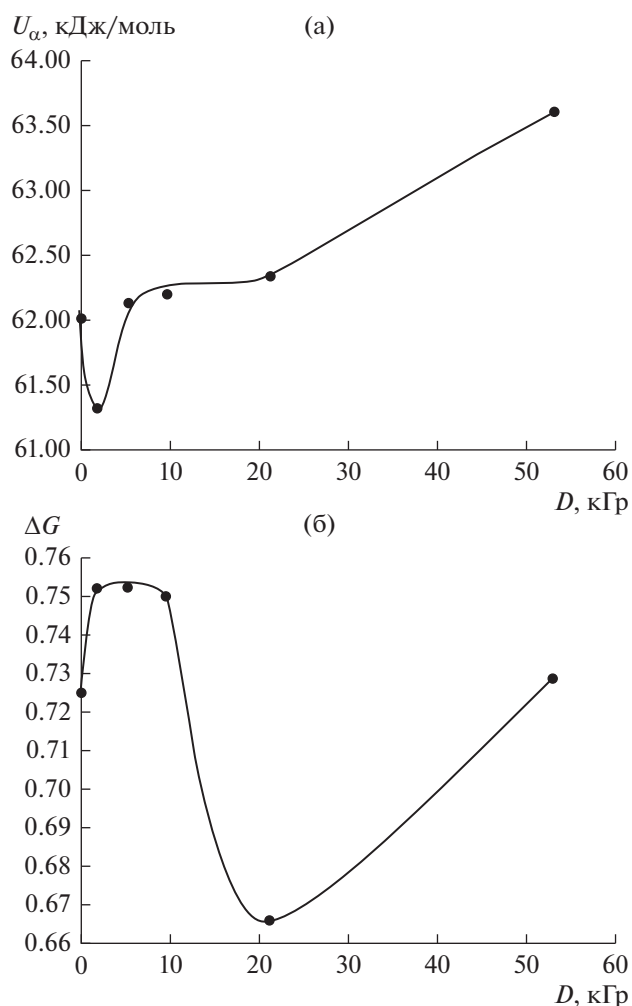


Рис. 3. Зависимость энергии активации $U_{\alpha} = f(D)$ (а) и дефекта модуля $\Delta G = f(D)$ (б) от дозы облучения ускоренными электронами для α -процесса релаксации в ПВС.

Следует отметить, что величина дозы облучения оказывает влияние не только на изменение упругих характеристик материала в целом за счет проявления дефекта модуля и, в частности, энергетических характеристик α -процесса релаксации, но и характеризуется расширением температурного интервала проявления α -пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ относительно необлученной системы ПВС. Это температурное расширение пика α -потерь отчетливо фиксируется на сопоставлении и теоретическом анализе нормированных приведенных кривых $\lambda_i/\lambda_{\max} = f(T)$ на примере образца ПВС, облученного до дозы $D = 1.8$ кГр (рис. 5).

Такое расширение области проявления диссипативного релаксационного процесса приводит к увеличению температурного интервала области проявления неупругости. Расчеты температурно-

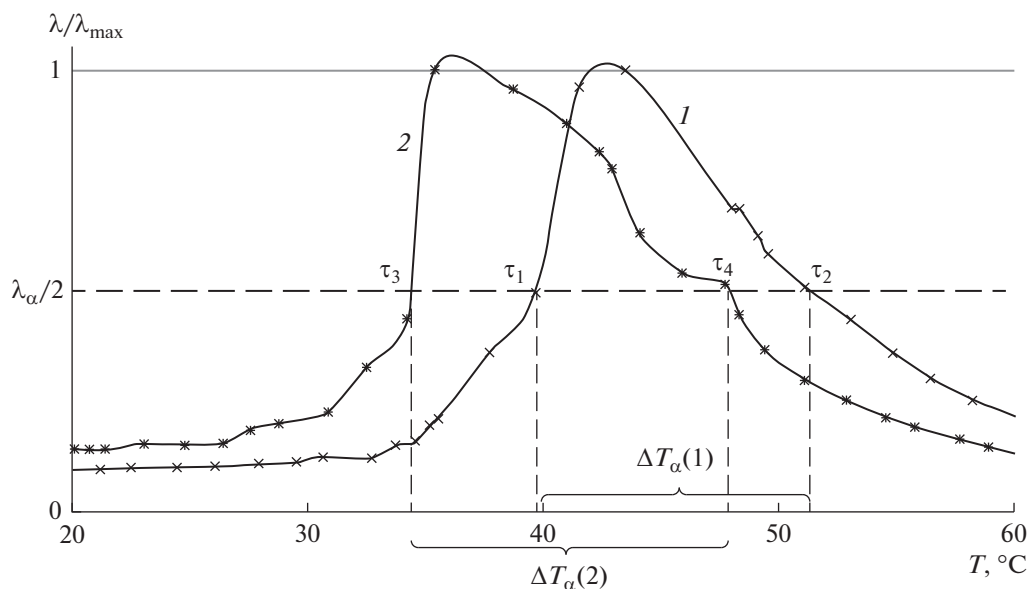


Рис. 4. Температурная зависимость нормированных приведенных кривых $\lambda_i/\lambda_{\max} = f(T)$ для α -процесса релаксации в ПВС для исходного (контрольного) (1) и облученного (2) образца с дозой облучения $D = 1.8$ кГр (табл. 3). Расчеты времен релаксации сделаны в температурных точках, отмеченных на рис. 3 как $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$.

го интервала проявления α -пика диссипативных потерь на спектре в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами, проведенные на полувысоте нормированных приведенных кривых (рис. 4, 5), показывают, что и этот интервал характеризуется определенной аномалией (табл. 3). Эта аномалия наиболее характерна для доз облучения до 10 кГр.

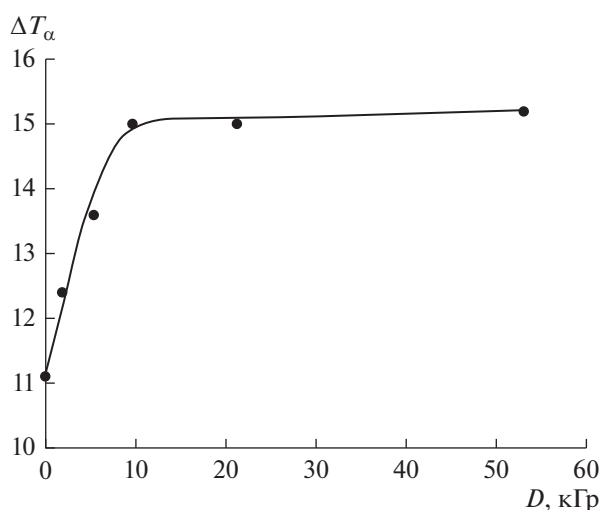


Рис. 5. Зависимость температурного интервала изменения релаксационной микронеоднородности α -диссипативного процесса в ПВС от дозы облучения ускоренными электронами.

Расширение температурного интервала проявления локальной (для α -процесса) неупругости характеризует определенное изменение релаксационной микронеоднородности этого диссипативного процесса сегментальной подвижности [9]. Теоретический анализ изменения релаксационной микронеоднородности (например, для приведенной кривой 1 на рис. 4) проводится по соотношению:

$$\Delta\tau_{1,2} = \tau_1 - \tau_2, \quad (3)$$

где $\tau_1 = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_1}$, а $\tau_2 = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_2}$; T_1 и T_2 — температуры на полувысоте приведенных кривых (рис. 5). Чем больше величина $\Delta\tau_{ij}$, тем больше релаксационная микронеоднородность, т.е. увеличивается температурный интервал проявления локальной подвижности одинаковых по природе структурно-кинетических элементов, участвующих в данном диссипативном процессе. Изменяется энергия активации, т.е. для начала локальной подвижности потребуется меньшее значение энергии при переходе из неравновесного в равновесное состояние (как механического, так и термодинамического). Эти изменения и проявились в данном исследовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате воздействия на пленки ПВС ускоренными электронами в интервале доз 1.8–53 кГр обнаружены локальные аномалии в физико-ме-

ханических (неупругость) и физико-химических характеристиках (энергия активации) локального диссипативного процесса, связанного с сегментальной подвижностью структурно-кинетических элементов α -релаксации. Расчет изменения времени релаксации по изменению температурного интервала пика потерь на спектре внутреннего трения показал, что увеличение дозы облучения приводит к линейному возрастанию релаксационной микронеоднородности данного процесса.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Госзаданию № госрегистрации АААА-А19-119011790097-9 от 17.01.2019

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N.* // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 36. № 5–6. P. 143.
2. *Bauer S., Shmuki P. von der Mark K., Park J.* // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 3. P. 261.
3. *Chen M., Zhang Y., Driver M.S., Caruso A.N., Yu Q., Wang Y.* // Dent. Mater. 2013. V. 29. № 8. P. 871.
4. *Tamada Y., Ikada Y.* // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2208.
5. *Chandy T., Das G.S., Wilson R.F., Rao G.H.R.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 7. P. 699.
6. *Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г.* // Вопросы атомной науки и техники. 2010. № 1. С. 129.
7. *Гришина А.Д.* // Доклады АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 809.
8. *Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Кайдалова Т.А., Бузник В.М., Корчагин А.И.* // Журн. структурной химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 870.
9. *Злобин А.М., Вахмистров В.А., Герман В.Н., Завьялов Н.В. и др.* // Доклад на китайско-российском семинаре “Энергоемкие материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность”. Н. Новгород, ноябрь 2012.
10. *Демина Т.С., Гильман А.Б., Аكوпова Т.А., Зеленецкий А.Н.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 5. С. 339.
11. *Tarasyuk V.T., Stroková N.E., Sazhnev N.A., Prokopenko A.V., Kil'deeva N.R.* // Food Systems. 2018. V. 1. № 4. P. 10.
12. *Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Горбачева М.П., Ломовской В.А., Саунин Е.И.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 151.
13. *Ломовской В.А.* Физико-химическая механика основные положения. М: ИФХЭ РАН, 2019. 416 с.
14. *Lomovskoy V.A., Abaturova A.N., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A.* // Polymer Science. 2015. V. 57. № 2. P. 123.
15. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y. et al.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. V. 8. № 1. P. 84.
16. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A.* // Mechanics of Composite Materials. 2019. V. 54. № 6. P. 815.
17. *Ломовской В.А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
18. *Lomovskoy V.A., Nekrasova N.V., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Abaturova N.A., Galushko T.B., Corbunov A.M.* // Mechanics of Composite Materials. 2020. V. 30. № 12. P. 685.
19. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б.* // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБОЯ И ДИНАМИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. А. И. Сайфутдинов^а, *, А. О. Софроницкий^а

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

*E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 13.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

В работе представлена модель, позволяющая описать параметры дугового разряда в молекулярном азоте при сверхвысоких давлениях (200 атм), типичных для задач поджига нефтяных пластов. На основе сформулированной модели проведены численные эксперименты по исследованию пробоя и динамики формирования основных параметров плазмы микродугового разряда. Показано, что пробой происходит на временах порядка 10^{-5} с. Разряд зажигается в тлеющем режиме, который достаточно быстро (на временах $\sim 10^{-3} - 10^{-1}$ с), в результате самосопряженного нагрева катода, переходит в дугу со свободным режимом катода.

Ключевые слова: дуговой разряд, сверхвысокое давление, электрический пробой, азот, моделирование

DOI: 10.31857/S0023119321030116

ВВЕДЕНИЕ

Газоразрядная плазма при высоком (атмосферном) и сверхвысоком (от нескольких десятков до нескольких сотен атмосфер) давлении в последние годы вызывает повышенный интерес как объект для изучения фундаментальных плазменных явлений, так и с точки зрения многочисленных практических применений. При таких условиях газовые разряды генерируются в масштабах миллиметрового или субмиллиметрового диапазона, по меньшей мере, в одном направлении в постоянном или переменном электрических полях в различном частотном диапазоне. При этом в генераторах плазмы постоянного тока возможна реализация двух основных типов разрядов: тлеющего и дугового [1]. Последние нашли широкое применение в различных областях современной науки и техники: в плазменной биомедицине, в микро-сварке и аддитивных технологиях, в плазменном синтезе и плазмохимических задачах [2–6].

Одним из перспективных применений разрядов постоянного тока при сверхвысоких давлениях является инициирование внутрипластового горения при добыче и переработке тяжелой нефти. На сегодняшний день основным способом добычи трудноизвлекаемых нефтей является внутрипластовое горение, инициируемое электронагревом [7, 8]. Такой способ не лишен недостатков, в

частности, электрические нагреватели подвергаются коррозии, сгорают, что приводит к дополнительным издержкам и увеличению себестоимости добычи нефти. Работа же газовых горелок ограничивается глубиной залегания пласта и давлением пласта. Как известно, температура тяжелой компоненты плазмы дуговых разрядов может достигать нескольких тысяч градусов, что является перспективным с точки зрения быстрого локального разогрева и поджига пласта. С другой стороны, высокоэнергетичные электроны приводят к большой реакционной способности плазмы, поэтому тяжелые углеводороды могут быть разложены и конверсированы в более легкие фракции в результате плазмохимических реакций [9]. Необходимо отметить, что экспериментальные исследования разрядов при сверхвысоких давлениях является затруднительной задачей. Не в полной мере являются исследованными и процессы пробоя газоразрядных промежутков при сверхвысоких давлениях и динамике формирования дугового разряда. Экспериментальная диагностика и прямое тестирование, является достаточно трудоемкой задачей. С другой стороны методы численного моделирования в данной ситуации могут стать и чрезвычайно важным инструментом в прогнозировании пробоя и формирования дугового разряда при сверхвысоком давлении. В последние несколько лет были сформу-

лированы самосогласованные модели разрядов постоянного тока, с единым описанием процессов, протекающих как в газоразрядном промежутке, так и в электродах [10–13]. Такие модели уже позволили описать динамику перехода от тлеющего разряда к дуге при атмосферном давлении в инертных газах. В недавней работе, модель была расширена для моделирования таких переходов в молекулярных газах [13].

Представленная работа направлена на численные исследования по пробою и динамике формирования плазмы дугового разряда при сверхвысоком давлении (~200 атм.) в молекулярных газах в рамках единой с точки зрения описания газоразрядного промежутка и катода.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Примем следующие предположения. Поскольку характерное время нагрева электродов θ является значительным и превышает характерные средние времена IV -обменов колебательной энергии τ_{VV} и переходов колебательной энергии в поступательную τ_{VT} , то есть выполняется следующее соотношение $\tau_{VV} < \tau_{VT} \ll \theta$, то на временах порядка τ_{VV} устанавливается квазистационарное распределение по колебательным уровням, которое сохраняется в процессе нагрева электродов. Другими словами, справедливо приближение многотемпературной неравновесной химической кинетики [14]. В связи с вышесказанным вместо поуровневого приближения удобнее рассматривать трехтемпературную модель, включающую уравнения баланса электронной, поступательной и колебательной энергии. Таким образом, единая с точки зрения описания разрядного промежутка и электродов самосогласованная модель [13], основанная на расширенной гидродинамической модели плазмы включает k уравнений баланса концентраций для всех сортов рассматриваемых частиц (нейтральных, возбужденных частиц, электронов и ионов) n_k и уравнение баланса плотности энергии электронов n_e , уравнение Пуассона для электрического потенциала ϕ . Для учета нагрева газа были сформулированы уравнения баланса энергии тяжелых частиц плазмы и баланса колебательной энергии азота:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_k = S_k, \quad (1)$$

$$\frac{3}{2} \frac{\partial (n_e \bar{\epsilon})}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{Q}_e + e \mathbf{E} \cdot \Gamma_e = S_e - Q_{el} - Q_{in} - Q_{eV}, \quad (2)$$

$$\Delta \phi = -\frac{q_e}{\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^N z_k n_k - n_e \right), \quad \mathbf{E} = -\nabla \phi, \quad (3)$$

$$\frac{\partial (\rho h_n)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q_{i,Joule} + Q_{el} + Q_{electronic} + Q_{rec} + Q_{VT}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial (n_{N_2} \epsilon_v)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_v = Q_{eV} - Q_{VT}. \quad (5)$$

Здесь правая часть уравнения (1) описывает изменение числа частиц сорта k вследствие реакции j следующего вида $\sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^L [A]_k \rightarrow \sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^R [A]_k$, где a_{kj}^L и a_{kj}^R стехиометрические коэффициенты, и определяется через константу реакции k_j следующим образом $S_k = \sum_{j=1}^{N_r} (a_{kj}^R - a_{kj}^L) k_j \prod_{k=1}^{N_s} n_k^{v_{kj}^L}$, где суммирование проводится по всем реакциям j , протекающим в разряде, а произведение — по всем сортам частиц, участвующих в реакции; \mathbf{E} — напряженность электрического поля, распределение которого определяется из связи с потенциалом ϕ , определяемым из уравнения Пуассона (3), q_e — заряд электрона и ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, z_k — заряд частицы сорта k . Плотность энергии электронов определяется как $n_e \bar{\epsilon} = n_e \bar{\epsilon}$, где n_e — концентрация электронов, $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия всего ансамбля электронов. Под температурой электронов $T_e = 2/3 \bar{\epsilon}$ понимается как $2/3$ средней энергии всего ансамбля $\bar{\epsilon}$. Потоки концентраций заряженных, возбужденных и нейтральных частиц Γ_k в уравнении (1), где $k = e, i, n$, а также поток плотности энергии электронов \mathbf{Q}_e в уравнении (2), соответственно, записаны в диффузионно-дрейфовом приближении

$$\Gamma_{e,i} = -D_{e,k} \nabla n_{e,k} + z_{e,i} \mu_{e,i} \mathbf{E} n_{e,i}, \quad (6)$$

$$\Gamma_n = -D_n \nabla n_n, \quad (7)$$

$$\mathbf{Q}_e = -D_e \nabla n_e - \mu_e \mathbf{E} n_e, \quad (8)$$

где D_e, D_i — коэффициенты диффузии электронов и ионов, D_n — коэффициенты диффузии возбужденных и нейтральных частиц плазмы, μ_e, μ_i — подвижности заряженных частиц в электрическом поле, μ_e — “энергетическая” подвижность, D_e — коэффициент энергетической диффузии электронов.

Слагаемое в (2) Q_{el} описывает энергообмен при упругих соударениях электронов с нейтральными частицами газа. Третье слагаемое в правой части (2) описывает изменение энергии вследствие неупругих столкновений электронов и тяжелых частиц плазмы и определяется следующим образом $Q_{in} = \sum_j \Delta \epsilon_j R_j$, где $\Delta \epsilon_j$ — доля энергии, теряемая (или приобретаемая, если $\Delta \epsilon_j < 0$) электроном в данной реакции и R_j — скорость реакции, которая определяется константой соответ-

ствующего неупругого процесса с участием электрона $R_j = k_j(T_e)n_e n_n$, где n_n – сорт нейтральной частицы. Последнее слагаемое в (2) $Q_{eV} = \sum_v \Delta \epsilon_v R_v$ описывает энергию, затрачиваемую электронами на возбуждение колебательных уровней.

Энтальпия h тяжелой компоненты плазмы в уравнении (4) определяется через сумму энтальпий k сорта частиц следующим образом $h = \sum_j Y_k h_k$, при этом $h_k = \int C_{p,k}$, где $C_{p,k}$ – теплоемкость частиц сорта k при постоянном давлении. Вектор плотности теплового потока \mathbf{q} и вектор плотности потока энергии колебательно-возбужденных частиц \mathbf{q}_v определялись следующим образом [13, 14]:

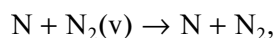
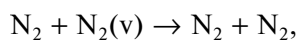
$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \sum_k h_k \Gamma_k, \quad (9)$$

$$\mathbf{q}_v = -\lambda_v \nabla T_v - \epsilon_v \nabla \cdot (n_{N_2} \Gamma_v). \quad (10)$$

Здесь λ и λ_v – коэффициенты “поступательной” и “колебательной” теплопроводности соответственно. Вторые слагаемые в правой части (9) и (10) описывают, соответственно, поток энтальпии, обусловленный диффузией различного сорта частиц и поток колебательной энергии, обусловленный диффузией колебательно-возбужденных частиц.

Слагаемое в (4) $Q_{electronic} = \sum_i \epsilon_i R_i$ представляет собой долю энергии, которая переходит в нагрев нейтральных частиц в процессах диссоциации молекул N_2 электронным ударом [15, 16] и в реакциях тушения электронно-возбужденных молекул азота [16]. Слагаемое $Q_{rec} = \sum_r \epsilon_r R_r$ представляет собой источник энергии, обусловленной реакциями рекомбинации со скоростью R_r и энергией ϵ_r , величина которого зависит от сорта молекулярных ионов.

Последние слагаемые в (4) и (5) описывают колебательно-поступательную релаксацию и определяются с помощью формулы Ландау–Теллера $Q_{VT} = \frac{E_v - E_{v0}}{\tau_{VT}}$, где E_{v0} – локально-равновесное значение колебательной энергии E_v , τ_{VT} является характерным временем VT – релаксации, колебательных состояний молекулярного азота $N_2(v)$ в реакциях



с соответствующими константами скоростей [13, 15]

$$k_{N_2}^{VT} = 7.8 \times 10^{-18} T \exp\left(-\frac{218}{T^{1/3}} + \frac{690}{T}\right) \times \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_0}{kT}\right)\right)^{-1},$$

$$k_N^{VT} = 2.3 \times 10^{-19} \exp\left(-\frac{1280}{T}\right) + 2.7 \times 10^{-17} \exp\left(-\frac{10840}{T}\right),$$

и определяется следующим образом [13, 15]

$$\tau_{VT} = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar w_0}{kT}\right)\right) (k_{N_2}^{VT} n_{N_2} + k_N^{VT} n_N)^{-1}.$$

Для учета нагрева катода и анода и определения в них температурных полей, (T_c и T_a) решались уравнения теплового баланса для катода:

$$\rho_{c,p,c} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda_c(T_c) \nabla T_c) = 0, \quad (11)$$

где $\rho_{c,a}$ – плотность материала катода; $c_{p,c,a}$ – удельная теплоемкость материала катода; $\lambda_{c,a}$ – коэффициент теплопроводности катода.

В нашей работе за основу плазмохимического набора брались реакции из работ [15, 17, 18]. Учитывались следующие нейтральные, возбужденные и заряженные частицы: e , N_2 , N , $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $N_2(a_1)$, $N(d)$, $N(p)$, N^+ , N_2^+ , N_4^+ . Константы реакции с участием электронов: упругие столкновения, возбуждение колебательных и электронных уровней, диссоциация, прямая и ступенчатая ионизации определялись из решения кинетического уравнения Больцмана. Используемый набор плазмохимических реакций представлен в работе [13].

Расчетная область представляла одномерную геометрию и включала две подобласти: газоразрядный промежуток и катод. Предполагалось, что поперечные размеры электродов много больше межэлектродного промежутка, который варьировался от 0.1 до 2 мм, поэтому была рассмотрена 1D геометрия. Длина вольфрамового катода полагалась равной 10 мм. Давление газа составляло 200 атм. Напряжение на источнике задавалось равным 100 кВ. Балластное сопротивление варьировалось в пределах от 30 до 3 кОм.

Подробное описание граничных условий для сформулированных уравнений модели (1)–(11) приведены в работе [13]. Температура анода предполагалась равной температуре кипения нефти 823 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенных численных экспериментов были получены все основные парамет-

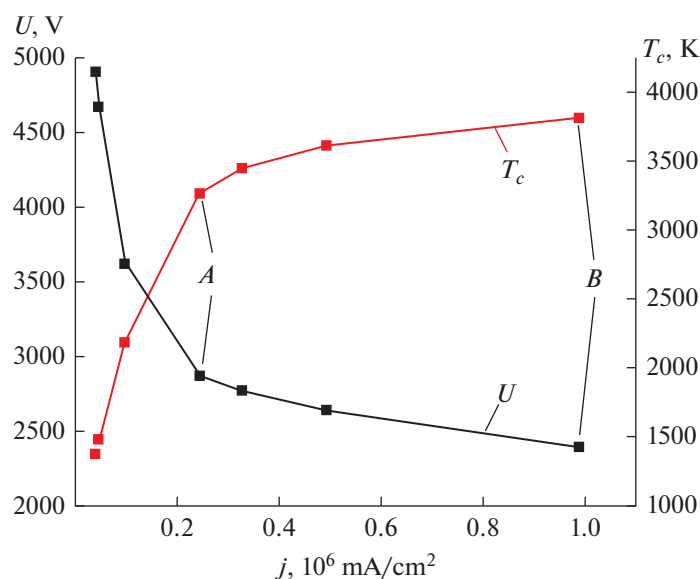


Рис. 1. Зависимости напряжения $U(j)$ на разрядном промежутке и температуры поверхности катода $T_c(j)$ от плотности разрядного тока.

ры по пробою, динамике формирования разряда и основных характеристик продольной структуры дугового разряда при сверхвысоком давлении. Так, на рис. 1 представлены зависимости напряжения $U(j)$ на разрядном промежутке и температуры поверхности катода $T_c(j)$ от плотности разрядного тока. Видно, что $U(j)$ имеет падающий вид, что типично для слаботочных дуговых разрядов, при этом наблюдается растущий характер $T_c(j)$.

При плотности тока 1×10^6 mA/cm² температура поверхности катода достигает температуры плавления вольфрама.

Для точек *A* и *B* из рис. 1 представлены временные зависимости (рис. 2) плотности разрядного тока, падения напряжения и температуры поверхности катода. Видно, что пробой происходит на временах $\sim 10^{-5}$ с. Формируется тлеющий разряд, в режиме которого происходит интенсивный

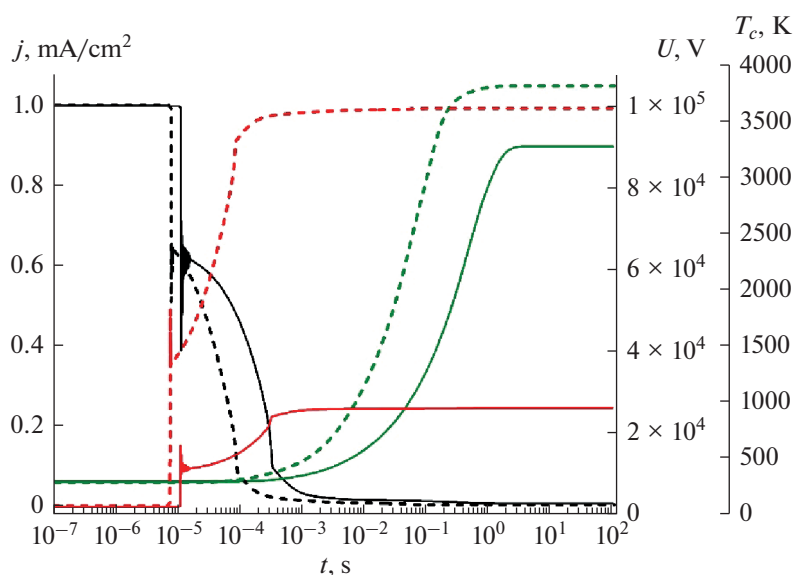


Рис. 2. Временные зависимости плотности разрядного тока, падения напряжения и температуры поверхности катода для точек *A* и *B* из рис. 1.

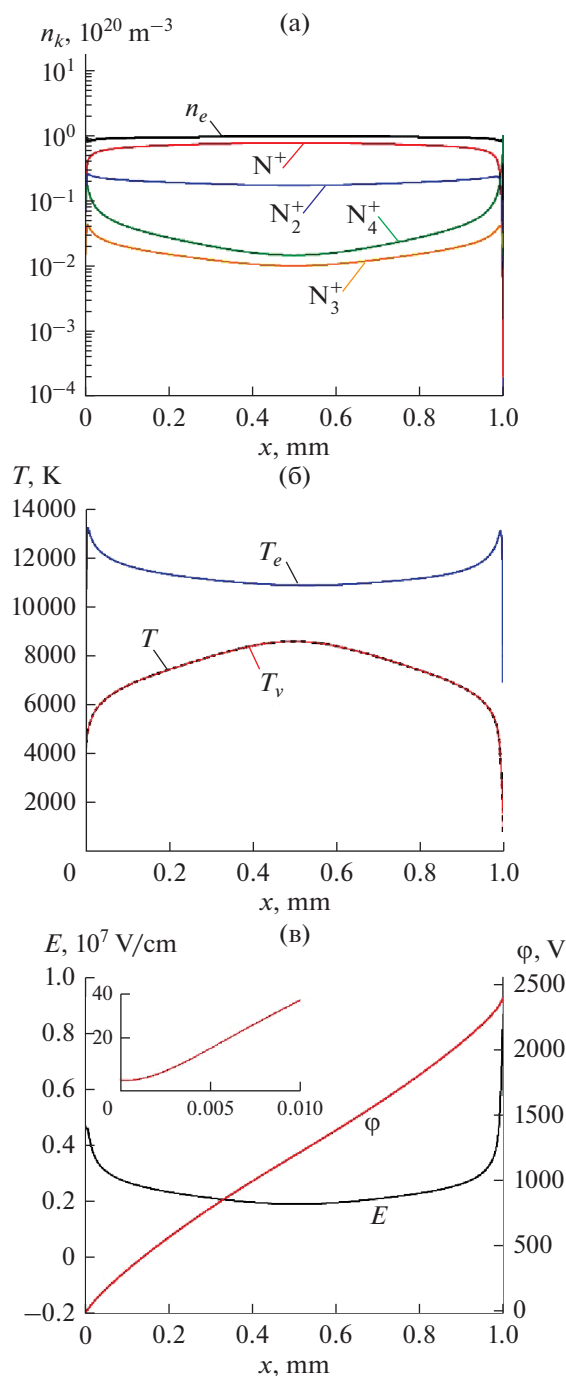


Рис. 3. Пространственные распределения (а) концентраций электронов и различных сортов ионов, (б) газовой, колебательной и электронной температур, а также (в) напряженности и потенциала электрического поля.

нагрев газа в межэлектродном промежутке и, соответственно, нагрев катода. Причем интенсивный нагрев поверхности катода происходит на временах порядка $\sim 10^{-3} - 10^{-1}$ с, при этом происходит переход из тлеющего в дуговой режим.

На рис. 3 представлены распределения концентрации электронов и различных сортов ионов, напряженности и потенциала электрического поля, а также распределения газовой, колебательной и электронной температур. Характер распределений в прикатодной области свидетельствует, что формируется дуга со свободным режимом катода, при котором в катодном слое преобладает слой отрицательного пространственного заряда [1, 13]. Основным сортом ионов являются атомарные ионы азота N^+ , вторыми по значимости являются N_2^+ . В столбе дуги наблюдается выравнивание колебательной и поступательной температур, при этом отрыв электронной температуры составляет ~ 4000 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены численные расчеты по исследованию пробоя и динамики формирования дугового разряда в молекулярном газе на примере азота при сверхвысоком давлении, равном 200 атм, что является типичным для нефтяных скважин. Показано, что пробоем наблюдается на временах порядка 10^{-5} с. Разряд зажигается в тлеющем режиме, который достаточно быстро, в результате самосопряженного нагрева катода переходит в дугу. Причем дуговой разряд реализуется со свободным режимом катода, при котором в прикатодной области преобладает отрицательный объемный заряд.

Таким образом, сформулированная модель и проведенные численные эксперименты позволяют провести оценки и предсказать параметры микродугового разряда в условиях сверхвысокого давления, типичного для задач поджига нефтяных пластов при их добыче из нефтяных скважин.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-80004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Интеллект, 2009.
2. Lindner P.J., Besser R.S. // International J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. 18. 13338.
3. Lindner P.J., Besser R.S. // Chemical Engineering and Technology. 2012. V. 35. № 7. P. 1249 1-9.
4. Klages C.-P., Hinze A., Willich P., Thomas M. // J. Adhesion Science and Technology. 2010. V. 24 № 6. P. 1167.
5. Mariotti D., Sankaran R.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 32. 323001.
6. Lebedev Yu.A. // Plasma Physics Reports. 2017. V. 43. № 6. P. 685.

7. *Ибатуллин Р.Р., Рамазанов Р.Г., Идиятуллина З.С., Оснос В.Б., Филин Р.И.* // Патент RU2429346С1.
8. *Амерханов М.И., Бакиров И.М., Береговой А.Н., Зиятдинов Р.З., Шестернин В.В.* // Патент RU2571963С1.
9. *Timerkaev B.A., Ganieva G.R., Kaleeva A.A., Israfilov Z.Kh., Sofronitskii A.O.* // J. Eng. Phys. and Thermophysics. V. 92. № 5. P. 1248.
10. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // JETP Lett. V. 104. P. 180.
11. *Baeva M., Loffhagen D., Uhrlandt D.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2019. V. 39. P. 1359.
12. *Baeva M., Loffhagen D., Becker M.M., Uhrlandt D.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2019. V. 39. P. 949.
13. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Saifutdinova A.A.* // JETP Letters. 2020. V. 112. № 7. P. 407.
14. *Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. Издательство Санкт-Петербургского университета. 2003.
15. *Prevosto L., Kelly H., Mancinelli B.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. 36. P. 973.
16. *Popov N.A.* // J. Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. № 28. P. 285201.
17. *Akischev Y., Grushin M., Karalnik V., Petryakov A., Trushkin N.* // J. Physics D: Applied Physics. 2010. V. 43. № 21. P. 215202.
18. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. V. 16. P. 726.

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА С КИСЛОРОДОМ И ГЕЛИЕМ

© 2021 г. С. А. Пивоваренок^а, *, П. И. Бакшина^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы дифтордихлорметана с кислородом и гелием в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Получены данные по температуре газа и приведенной напряженности электрического поля. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля линейно убывает с увеличением доли второго газа в смеси. Показано, что при доле кислорода 0.5 в смеси относительная интенсивность атомарного хлора проходит через максимум, при доле гелия 0.2 в смеси наблюдается менее ярко выраженный максимум.

Ключевые слова: плазма, электрофизические параметры, спектры, дифтордихлорметан, кислород, гелий

DOI: 10.31857/S0023119321030098

ВВЕДЕНИЕ

Основными тенденциями развития микро- и нанoeлектроники являются повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем, так как современная техника предъявляет высокие требования к интегральным микросхемам по таким параметрам как надежность, быстродействие, информационная емкость и т.д.

Для достижения необходимых требований в технологии стали применяться процессы “сухого” травления и очистки поверхности (металлов, полупроводников), с помощью которых можно добиться большей селективности и анизотропии процесса по сравнению со многими жидкостными травителями [1, 2]. Наибольший интерес в технологии плазменного травления представляют двух- или трехкомпонентные газовые смеси, сочетающие активный газ с функциональной добавкой инертного и/или молекулярного компонентов. В таких системах исходный состав смеси можно считать добавочным инструментом регулирования характеристик плазмы и концентраций активных частиц [3, 4].

В данной работе объектом исследования является дифтордихлорметан (CF_2Cl_2), который инертен в химическом отношении, поэтому не горит

на воздухе, невзрывоопасен при контакте с открытым пламенем, устойчив к действию кислот и щелочей. Данный газ вследствие того, что может легко диссоциировать на химически активные частицы (Cl и F), используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по разрешению, анизотропии и селективности для большинства известных маскирующих покрытий [5, 6]. Таким образом, дифтордихлорметан является перспективным плазмообразующим газом и может применяться в технологии микроэлектроники. Однако, широкое применение плазмообразующих сред на основе дифтордихлорметана в технологических целях невозможно без предварительного изучения электрофизических и спектральных параметров плазмы для создания оптимальных технологических режимов обработки.

Целью данной работы являлось исследование влияния состава смеси на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях CF_2Cl_2 с кислородом и гелием.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в плазмохимической установке с цилиндрическим (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) реактором проточного типа, изготовленного из молибденового стекла С-49.

Дифтордихлорметан набирали из металлического баллона с сжиженным газом, кислород и гелий набирались из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985%. Набор газов осуществлялся в предварительно откачанные хлорвиниловые емкости. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

По спектрам излучения (наличие/отсутствие полос излучения N_2 , OH и CO) осуществлялся контроль примесей в основном газе. Во всех случаях режимы набора газов оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей отсутствовали или были минимальными.

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/с при нормальных условиях).

Для определения температуры нейтральных частиц (T) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения, с использованием измеренных значений температуры наружной стенки разрядной трубки (T_w) [7]. Напряженность электрического поля (E) измерялась зондовым методом [8].

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части реактора. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании любой плазменной системы важно установить закономерности, с помощью которых можно прогнозировать влияние внешних параметров разряда (ток, давление и расход газа) на концентрации всех типов активных частиц и их потоки на поверхность, ограничивающую объем зоны разряда. В качестве активных следует рассматривать частицы, нехарактерные для исследуемого газа

при нормальных условиях (молекулы в различных возбужденных состояниях, радикалы, а также ионы и электроны). Стационарный массовый состав газовой фазы разряда формируется совокупностью объемных и гетерогенных процессов образования и гибели частиц (нейтральных и заряженных). Основным параметром физической кинетики неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы (ННГП) является величина E/N (приведенная напряженность электрического поля). Параметр E/N характеризует электрофизические свойства разряда, а также коэффициенты скоростей различных процессов с участием электронов, а изменение температуры газа связано с равновесными процессами между тяжелыми частицами. Рассмотрим электрофизические параметры плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей CF_2Cl_2/O_2 и CF_2Cl_2/He .

Эксперименты показали, что при увеличении давления газа ($i = \text{const}$) и тока разряда ($p = \text{const}$) в чистых CF_2Cl_2 , O_2 и He происходит рост как температуры стенки разрядной трубки (T_w), так и температуры газа (T). Такое поведение величин T_w и T связано с ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд (например, $iE = 0.5\text{--}1.3$ Вт/см в плазме CF_2Cl_2 при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 15$ мА). Разбавление CF_2Cl_2 кислородом или гелием при $i, p = \text{const}$ сопровождается снижением параметра iE (0.9 – 0.4 Вт/см при 0–100% O_2 и 0.9 – 0.2 Вт/см при 0–100% He при $p = 100$ Па, $i = 15$ мА) и, как следствие, снижением температуры газа.

На рис. 1 представлены зависимости приведенной напряженности электрического поля в плазме чистых газов (CF_2Cl_2 , O_2 , He). Величина приведенной напряженности электрического поля незначительно зависит от тока разряда, но существенно уменьшается с ростом давления газа. До отметки 100 Па увеличение давления вызывает резкий спад приведенной напряженности, а при давлениях выше 100 Па спад уже менее значительный. Такое поведение экспериментальных зависимостей характерно для большинства газов. Также можно отметить, что по сравнению с плазмой чистого кислорода и гелия величина напряженности электрического поля в плазме CF_2Cl_2 намного выше.

Если к дифтордихлорметану добавлять другие газы, то в результате можно ожидать изменений как свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси, так и ее электрофизических параметров. На рис. 2 показана зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме смеси дифтордихлорметана с кислородом и гелием переменного состава. При разбавлении CF_2Cl_2 кислородом или гелием снижается величина E/N с увеличением доли второго компонента в смеси (например, в 3.5 раза при 0–100% O_2 и

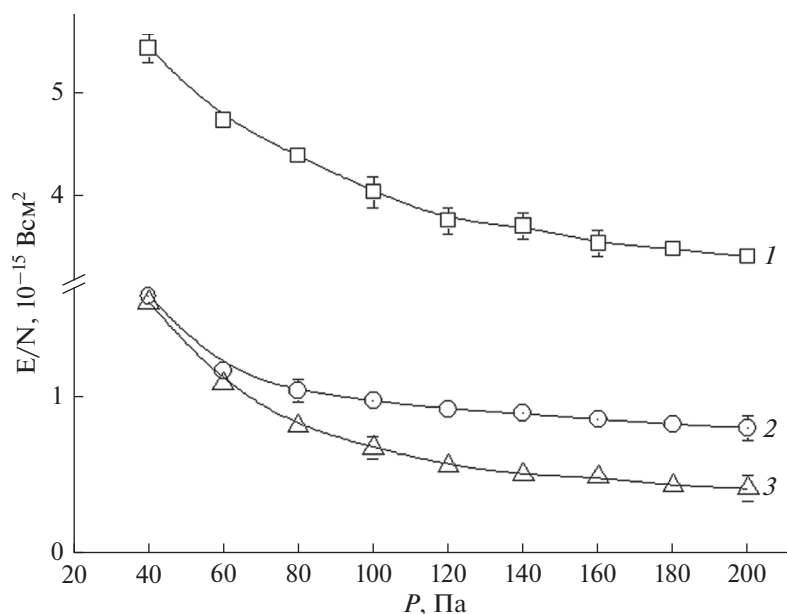


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в плазме: 1 – CF_2Cl_2 ; 2 – O_2 ; 3 – He ($i = 15$ mA).

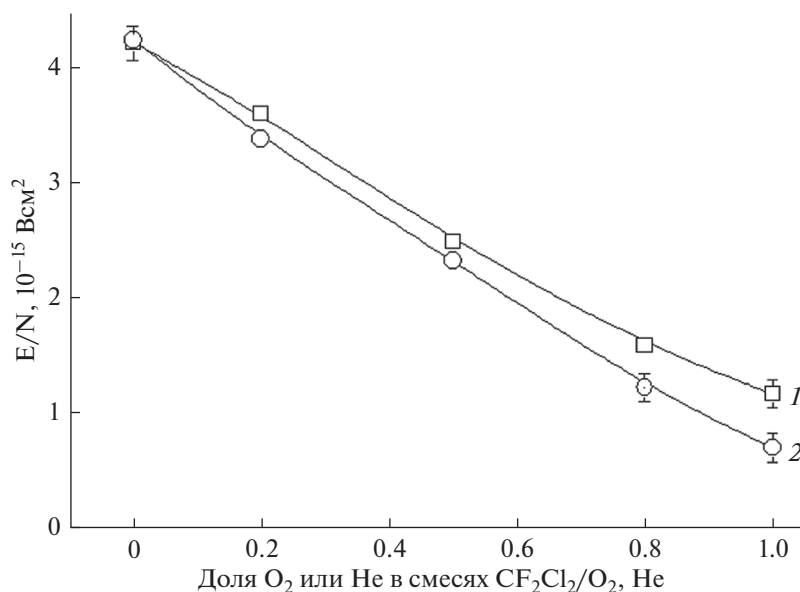


Рис. 2. Приведенная напряженность электрического поля в смесях переменного состава при $p = 100$ Па и $i = 15$ mA: 1 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$; 2 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$.

в 6.2 раза при 0–100% He при $p = 100$ Па, $i = 15$ mA) при этом характер зависимостей в обоих случаях близок к линейному. Можно предположить, что в кислороде и гелии эффективность гибели электронов ниже, чем в дифтордихлорметане, поэтому при увеличении доли второго газа в смеси для поддержания стационарной плазмы при одинаковом токе разряда требуются меньшие значения E/N по сравнению с плазмой дифтордихлорметана.

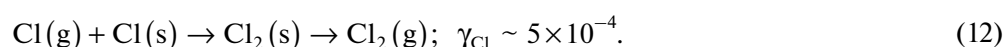
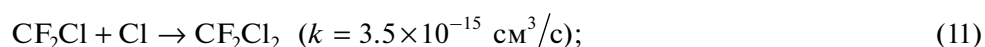
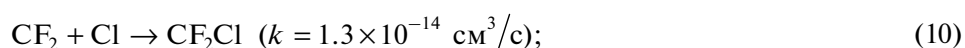
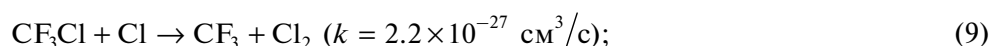
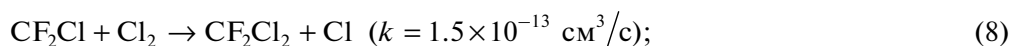
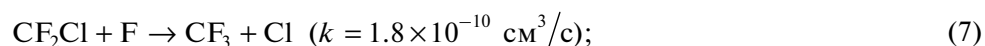
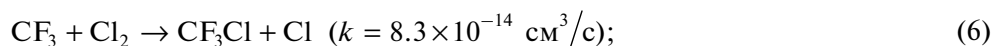
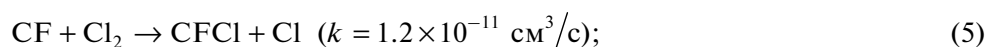
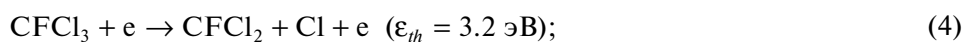
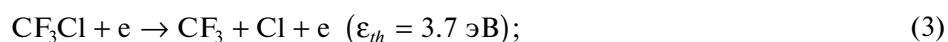
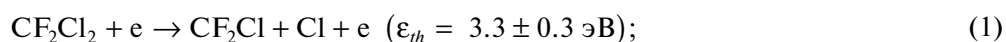
Относительную концентрацию частиц в плазме можно определить спектрально, отслеживая интенсивности излучения их возбужденных состояний [3, 4]. Спектр излучения плазмы CF_2Cl_2 представлен атомарными и молекулярными компонентами: Cl (438.9, 452.6, 725.7, 837.8 нм), C (247.6 нм), F (685.5, 703.8 нм), Cl_2 (256.4 нм), CCl (277.8, 278.5 нм), CF (209.0 нм), CF_2 (262.5 нм). Эксперименты показали, что качественный состав эмиссионных спектров плазмы в смесях

CF₂Cl₂/O₂ и CF₂Cl₂/He отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газ-компонентах смеси. В смесях наиболее интенсивные, стабильно проявляющиеся и свободные от перекрывания с соседними максимумами являются: Cl 725.7 нм (4p⁴S⁰ → 4s⁴P, ε_{th} = 10.6 эВ), O 777.4 нм (3p⁵P → 3s⁵S⁰, ε_{th} = 10.7 эВ), He 587.7 нм (3d³D → 2p³P⁰, ε_{th} = 23.07 эВ), где ε_{th} – пороговая энергия возбуждения верхнего состояния. В качестве основного механизма заселения верхних состояний можно рассматривать возбуждение атомов электронным ударом, вследствие высоких значений энергий возбуждения указанных выше излучающих состояний, а также линейного характера зависимостей соответствующих интенсивностей излучения от тока разряда. Низкие времена

жизни возбужденных частиц говорят о доминировании излучательной дезактивации над столкновительными процессами.

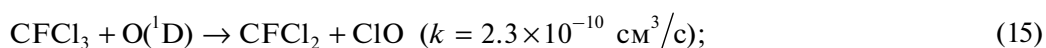
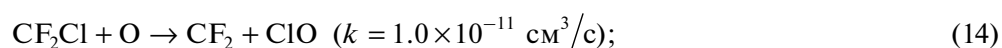
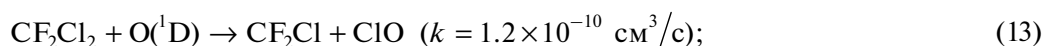
CF₂Cl₂ достаточно инертен в газовой фазе, однако в плазме легко распадается с образованием большого количества новых частиц. Доминирующими радикалами и положительными ионами будут являться фторсодержащие частицы, так как связь C–F более прочная, чем C–Cl (4.8 и 3.3 эВ соответственно). Наибольшие концентрации в плазме имеют такие радикалы как CF₂Cl и CF₂ [11].

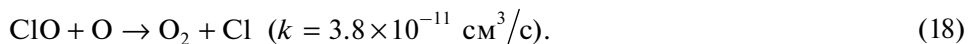
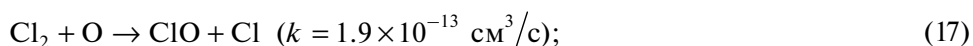
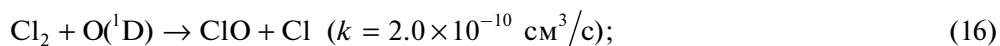
Основные каналы образования частиц в плазме чистого дифтордихлорметана (ε_{th} – пороговая энергия процесса, k – константа скорости процесса, γ – вероятность рекомбинации на стенке):



На рис. 3 приведены зависимости интенсивностей излучения атомов хлора от степени разбавления дифтордихлорметана кислородом или гелием. Видно, что зависимость, соответствующая смеси дифтордихлорметана с кислородом, имеет экстремальный характер; наблюдается существенное увеличение относительной интенсивности атомов хлора (~ в 1.6 раза) при доле кислорода 0.5. Каналы образования и гибели атомов хлора в чистом дифтордихлорметане представлены процессами (1)–(12) и при уменьшении доли

последнего, вследствие увеличения доли кислорода, следовало бы ожидать уменьшение относительной интенсивности атомов хлора пропорционально разбавлению. Возможным объяснением данного эффекта может послужить наличие дополнительных каналов образования атомов хлора за счет взаимодействия в плазме хлорсодержащих частиц с атомами кислорода (процессы (13)–(18)), а также уменьшение вероятности рекомбинации атомов хлора при заполнении поверхностных активных центров атомами и молекулами кислорода.





В системе $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$ так же, как и в случае $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ наблюдается немонотонное изменение относительной интенсивности атомов хлора с увеличением доли второго газа в смеси, хоть и менее ярко выраженное. Максимум интенсивности приходится на долю гелия 0.2, а далее идет медленный спад, который так же не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Такой характер зависимости может быть связан с тем, что инертная добавка оказывает существенное влияние на электрофизические параметры плазмы. При снижении электроотрицательности плазмы будет происходить изменение режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному, и в результате произойдет снижение как частоты прилипания, так и диффузионной гибели электронов, а также увеличится доля высокоэнергетических электронов и их средняя энергия. В итоге с ростом средней энергии электронов увеличится эффективность ионизации нейтральной компоненты плазмы (процессы (1)–(4)), и скорость образования электронов возрастет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей

$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ и $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$ в зависимости от внешних параметров разряда. Увеличение второго газа в смеси сопровождается монотонным снижением величины приведенной напряженности электрического поля, которое говорит о том, что основные каналы потери энергии электронов связаны с молекулами основного газа.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ и $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$. Показано, что зависимость относительной интенсивности атомов хлора от доли кислорода в смеси проходит через максимум (при доле O_2 0.5 интенсивность увеличивается \sim в 1.6 раза). Данный факт не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Таким образом, добавка кислорода приводит к увеличению атомов хлора за счет атомно-молекулярных процессов. При доле инертного газа 0.2 относительная интенсивность атомов хлора увеличивается в \sim 1.2 раза. В этой системе также не соблюдается эффект концентрационного разбавления. За счет изменения электрофизических параметров плазмы увеличивается частота диссоциации молекул дифтордихлорметана под действием электронного удара.

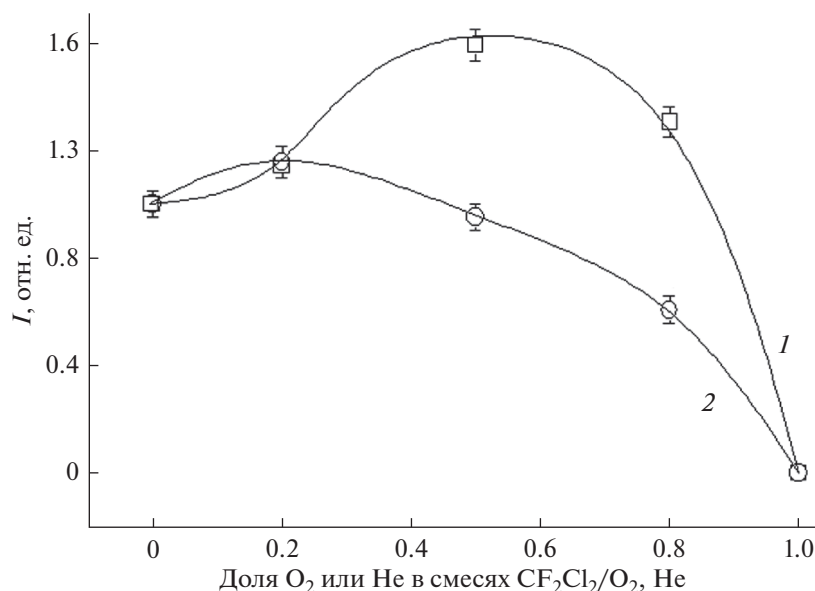


Рис. 3. Влияние начального состава смеси на интенсивность излучения Cl (725.7 нм) при $p = 100$ Па и $i = 15$ мА: 1 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$; 2 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 307.
2. *Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М. и др.* // Нанотехника. 2011. № 1(25). С. 69.
3. *Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др.* // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
4. *Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др.* // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
5. *Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б.* // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374.
6. *Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167.
7. *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
8. *Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.К.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазменной химии. М.: Наука. 1981. 143 с.
9. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
10. *Стриганов А.Р., Свенцицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. 899 с.
11. *Stoffels W.W., Stoffels E., Haverlag M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 2058.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

УДК 544.556.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
СМЕСИ ПРОПАН–ВОДА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2021 г. А. Ю. Рябов^{а,*}, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очередыко^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
просп. Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 13.01.2021 г.

Исследование продолжает цикл работ по изучению превращений газообразных алканов в плазме барьерного разряда в присутствии воды. Предложена модель химической кинетики неокислительной конверсии пропана, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проведен сравнительный анализ кинетики и механизма превращения метана и пропана, который подтвердил основные положения о механизме реакций выдвинутые ранее.

Ключевые слова: метан, пропан, барьерный разряд, неокислительная конверсия, механизм реакции, моделирование

DOI: 10.31857/S0023119321030104

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] предложен способ конверсии углеводородов C_1 – C_4 в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии воды с образованием газообразных и жидких продуктов. Применение воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора.

В работах [2, 3] предложен способ моделирования химической кинетики в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции (k_{eff}) и простого выражения для ее оценки, существенно упрощающий кинетические расчеты. Показано, что результаты моделирования кинетики превращения метана в присутствии воды в БР хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований [1–3]. Далее приведены результаты моделирования кинетики превращения пропана в БР в присутствии воды с использованием методики, опубликованной в работах [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые для расчетов k_{eff} значения констант скорости электронно-молекулярных реакций и дрейфовой скорости электронов получены с использованием программного пакета Bolsig+ [4], сечения рассеяния электронов молекулами пропана и воды взяты из базы данных [5]. Расчет

k_{eff} для основных каналов диссоциации молекулы пропана выполнен с учетом данных работ [6, 7].

Моделирование кинетики химических реакций проведено с применением программного пакета Kintecus [8] без учета растворения жидких продуктов в воде. Модель химической кинетики превращения пропана в БР включает 169 реакции, набор реакций ограничен процессами с участием пентана, значения констант скорости химических реакций взяты из общедоступной базы данных [9].

Набор наиболее значимых реакций и соответствующие константы скорости приведены в табл. 1. Сокращение набора реакций проведено с применением программного пакета Atropos [10] на основании коэффициентов чувствительности реакций, рассчитанных с использованием Kintecus.

В табл. 2 приведен расчетный и экспериментальный составы продуктов превращения смеси пропана в присутствии воды [1]. Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными, некоторое расхождение в содержании этана и бутанов в продуктах реакции, вероятно, связано с упрощением модели на стадии разрядного инициирования реакции. Кроме этого, заниженное значение содержания УВ C_{5+} обусловлено тем, что в кинетической модели не учитывалось растворение жидких продуктов в воде.

Из табл. 1 видно, что образование углеводородов C_{3+} происходит преимущественно за счет ре-

Таблица 1. Наиболее значимые реакции и соответствующие константы скорости (k) модели химической кинетики

№	Реакция	k , см ³ /с	Источник
1	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$7.99 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
2	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$7.05 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
3	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H$	$5.17 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
4	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_4 + 2H_2$	$1.64 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
5	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 + CH_3$	$9.41 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
6	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + CH_2$	$7.05 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	Расчет
7	$H_2O \rightarrow OH + H$	$1.36 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
8	$C_3H_6 + H \rightarrow C_3H_7$	1.6×10^{-12}	[11]
9	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	1.11×10^{-12}	[12]
10	$C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_5$	5.8×10^{-13}	[13]
11	$H + CH_2 \rightarrow CH + H_2$	2.01×10^{-10}	[14]
12	$C_3H_7 + C_2H_4 \rightarrow C_5H_{11}$	4.25×10^{-18}	[15]
13	$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_6H_{14}$	2.9×10^{-11}	[16]
14	$C_3H_7 + C_3H_4 \rightarrow C_6H_{11}$	2.99×10^{-18}	[15]
15	$C_3H_7 + C_2H_5 \rightarrow C_5H_{12}$	2.6×10^{-11}	[16]
16	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$	1.8×10^{-11}	[18]
17	$CH_3 + C_3H_4 \rightarrow C_4H_7$	5.9×10^{-18}	[15]
18	$CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH$	1.45×10^{-10}	[17]
19	$CH_2 + C_3H_8 \rightarrow C_4H_{10}$	1.89×10^{-12}	[19]
20	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	5.3×10^{-11}	[14]
21	$OH + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H_2O$	9.38×10^{-13}	[20]
22	$OH + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHCH_2OH$	3.01×10^{-11}	[21]
23	$OH + C_2H_4 \rightarrow CH_2CH_2OH$	9.0×10^{-12}	[21]
24	$H + CH_2CH_2OH \rightarrow C_2H_5OH$	8.3×10^{-11}	[22]
25	$H + CH_3CHCH_2OH \rightarrow C_3H_7OH$	8.3×10^{-11}	По аналогии с [24]
26	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	2.6×10^{-11}	[23]
27	$C_3H_7 + C_3H_5 \rightarrow C_6H_{12}$	4.24×10^{-11}	[11]
28	$C_3H_7 + C_5H_{11} \rightarrow C_8H_{18}$	1.59×10^{-11}	По аналогии с [29]
29	$C_3H_7 + C_4H_9 \rightarrow C_7H_{16}$	1.59×10^{-11}	[24]
30	$CH + C_3H_8 \rightarrow C_4H_9$	4.25×10^{-10}	[14]
31	$C_2H_5 + C_5H_{11} \rightarrow C_7H_{16}$	3.4×10^{-11}	[24]

акций рекомбинации с участием этильных и пропильных радикалов. Реакция CH_2 радикала с молекулой пропана вносит незначительный вклад в этот процесс (табл. 1, реакция № 19). В то время как в случае превращения смеси метан-вода образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 радикала в C–C-связь молекулы углеводорода [2, 3].

Представленные выше тезисы наглядно проиллюстрированы на рис. 1, на котором приведено изменение концентрации основных радикалов, образующихся при воздействии БР на исходную смесь за один высоковольтный импульс напряжения. Видно, что суммарная концентрация этиль-

ных и пропильных радикалов более чем на 3 порядка выше концентрации CH_2 радикалов.

Данная особенность механизма превращения метана и пропана в БР отражается на виде расчетных кинетических кривых образования продуктов реакции (рис. 2).

В случае превращения метана кинетические кривые образования продуктов реакции имеют преимущественно экстремальный характер, для пропана наблюдается монотонное изменение содержания продуктов реакции от продолжительности воздействия разряда на исходную смесь.

Другой особенностью протекания процессов превращения метана и пропана под действием

БР является разнонаправленный ход кинетических кривых образования водорода в продуктах реакции.

На рис. 2 видно, что начальное содержание водорода в обоих случаях сравнимо и составляет около ~35–37%, в дальнейшем содержание водорода в продуктах превращения метана возрастает до ~60%, а при превращении пропана снижается до ~30%.

По-видимому, это связано с тем, что на стадии разрядного инициирования реакции молекулы пропана фрагментируются преимущественно с образованием непредельных соединений (этилена и пропилена). В дальнейшем атомарный водород, образующийся в ходе реакции, расходуется на процессы гидрирования этих соединений.

При превращении как метана, так и пропана в присутствии воды наблюдается образование небольшого количества кислородсодержащих соединений. В обоих случаях основная роль в этих процессах принадлежит реакциям с участием гидроксил радикалов, однако из-за сравнительно низкой скорости диссоциации воды под действием электронов БР этот процесс имеет минорный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана модель химической кинетики неокислительной конверсии пропана в присутствии

Таблица 2. Расчетный и экспериментальный составы газообразных продуктов превращения смеси пропан–вода. Приведенная напряженность электрического поля (E/n) = 110 Td, $[H_2O]$ = 2 об. %, и соответствует равновесной концентрации при 20°C

Соединение	Содержание, %	
	Расчет	Эксперимент [1]
H ₂	30.25	29.1
CH ₄	18.41	20.3
C ₂ H ₄	13.28	15.4
C ₂ H ₆	3.91	13.1
C ₃ H ₆	15.6	—
C ₄ H ₁₀	2.85	8.1
C ₅₊	4.56	14.0
Кислородсодержащие	0.14	< 0.01
Конверсия, %	9.4	10.3

воды в БР. Результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Установлена 31 наиболее значимая реакция из 169 элементарных процессов механизма превращения, использованных в кинетических расчетах. Проведен сравнительный анализ кинетики и механизма превращения метана и пропана в БР, который подтвердил основные положения о механизме реакций, ранее выдвинутые в работах [1, 3]: 1) конверсия метана и пропана протекает по ра-

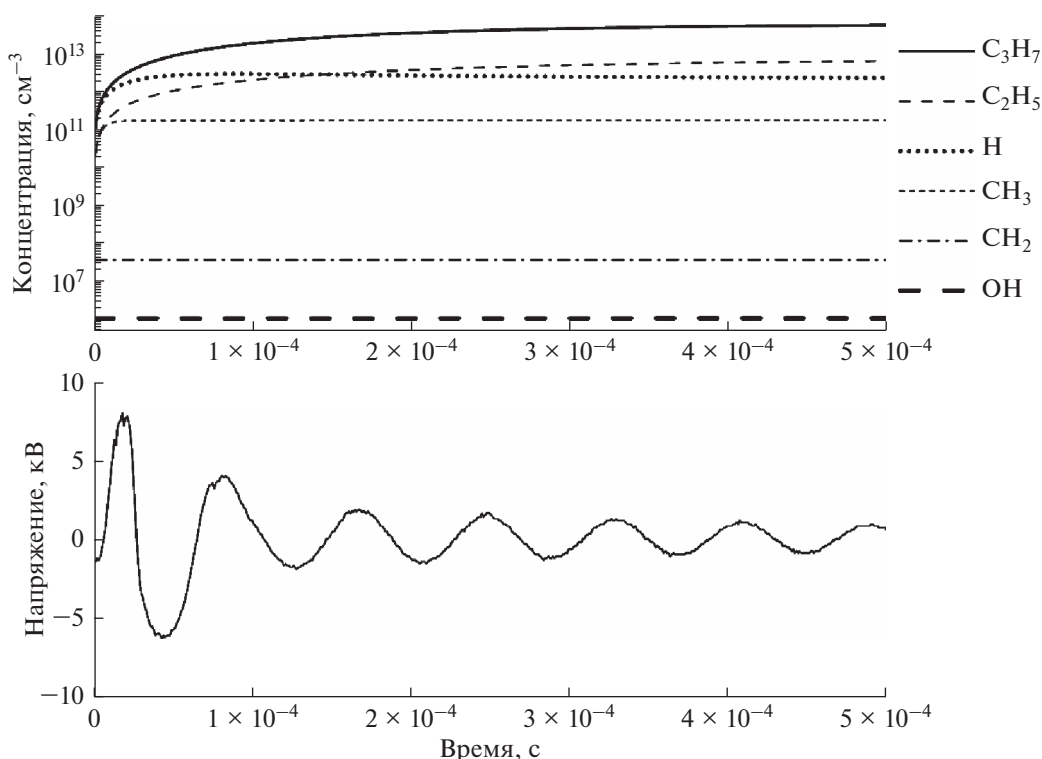


Рис. 1. Изменение концентрации основных радикалов смеси пропан–вода в БР за один импульс напряжения.

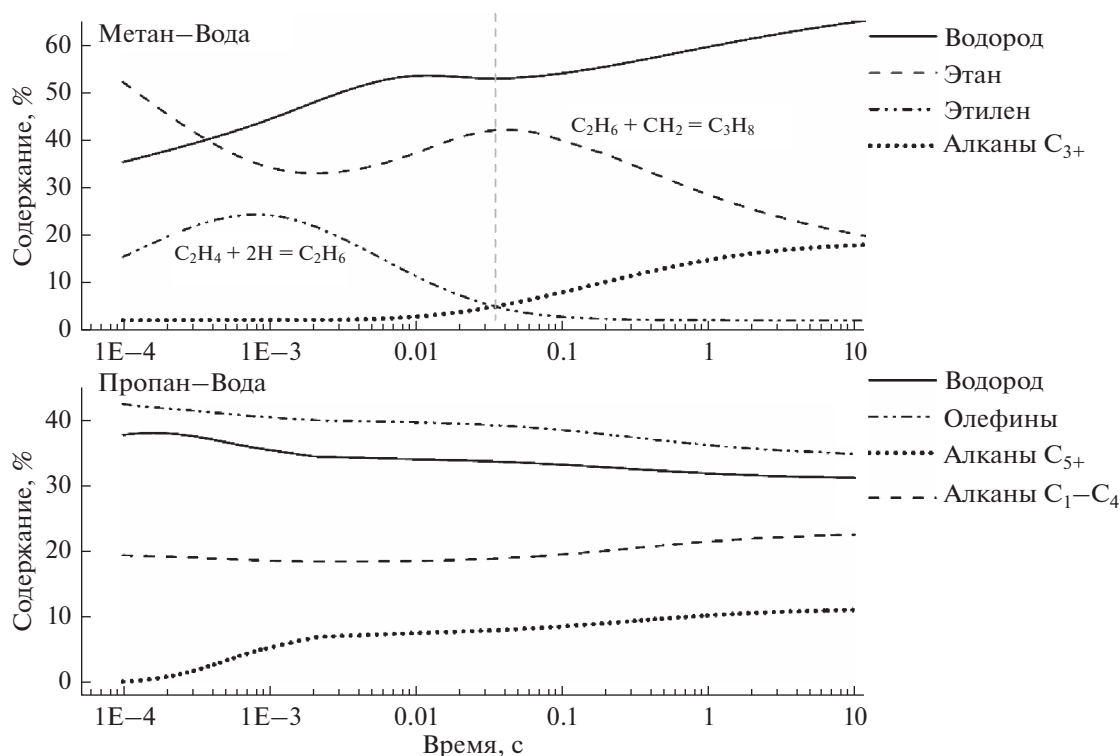


Рис. 2. Зависимость состава продуктов реакции от продолжительности воздействия разряда на смеси метана [2, 3] и пропана с водой.

дикальному механизму; 2) в случае превращения метана образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 радикала в C—C-связь молекулы углеводорода; 3) образование продуктов реакции из пропана происходит, преимущественно, в результате рекомбинации алкильных радикалов.

Таким образом, предложенный ранее [2, 3] способ моделирования химической кинетики в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции можно рекомендовать для теоретического исследования кинетики и механизмов плазмохимических реакций в БР с участием органических соединений.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очердько А.Н. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 137.
2. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очердько А.Н. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 150.
3. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
4. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
5. Viehland database. <http://www.lxcat.net>.
6. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. № 9. P. 4071.
7. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
8. Ianni J.C. Kintecus V5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>.
9. NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov>.
10. Ianni J.C. Atropos V1.00, 2003 <http://www.kintecus.com/atropos.htm>.
11. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V.2 0. P. 221.
12. Curran H.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 250.
13. Warnatz J. // Combustion Chemistry. ed. W.C. Gardiner Jr., pub. Springer-Verlag, NY. 1984.
14. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. and et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 411.
15. Kerr J.A., Parsonage M.J. // Butterworths. London. 1972.
16. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 887.
17. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V.23. P. 847.
18. Tsang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
19. Halberstadt M.L., Crump J. // J. Photochem. 1973. V. 1.
20. Walker R.W. // Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17.
21. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. and et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 521.
22. Bartels M., Hoyermann K., Sievert R. // Symp. Int. Combust. Proc. 1982. V. 19.
23. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461.
24. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 1.

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

УДК 533.924;57.033

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОГЕНЕЗА И ПРОДУКТИВНОСТИ *LACTUCA SATIVA* L.
ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКОЙ СЕМЯН
ПЛАЗМОЙ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2021 г. А. С. Минич^а, И. Б. Минич^а, Н. Л. Чурсина^а, А. Е. Иваницкий^{а, *}, А. Н. Очередько^б

^аФГБОУ ВО “Томский государственный педагогический университет”, Томск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Проведено исследование влияния предпосевной обработки семян *Lactuca sativa* L. сорта “Лолло Бионда” плазмой барьерного разряда в воздушной среде на качество семян, морфогенез и продуктивность, выращенных из них растений. Показано, что обработка плазмой семян *Lactuca sativa* в течение 10 и 15 с является оптимальной по времени, так как энергия прорастания опытных семян относительно контроля увеличивается на 11–23%, лабораторная всхожесть – на 1–2%.

Ключевые слова: *Lactuca sativa*, предпосевная обработка, всхожесть и энергия прорастания семян, морфогенез, продуктивность, плазма барьерного разряда

DOI: 10.31857/S0023119321030086

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных экологически чистых направлений улучшения предпосевных качеств семян, повышения интенсивности морфогенеза и продуктивности растений является предпосевная обработка семян различными физическими методами, в том числе плазмой, создаваемой диэлектрическим барьерным разрядом [1, 2].

Результаты исследований показывают, что влияние предпосевной обработки семян различных видов растений плазмой барьерного разряда происходит как за счет модификации семенной поверхности [3, 4], так и за счет проникновения активных частиц плазмы (электронов, радикалов, ионов, в частности, атомарного кислорода и гидроксил радикала) через пористый семенной слой внутрь семени [3]. При этом изменяется морфология семенных слоев и транспортные свойства клеточных плазматических мембран, за счет чего у семян улучшается смачиваемость поверхности и усиливается поглощение влаги [1, 2, 4, 5]. Проникшие внутрь семени активные частицы реагируют с семенными клетками, нарушают состояние покоя, стимулируя активное использование запасов семени и изменяя ферментативную активность и гормональный баланс [1–6]. В итоге предпосевная обработка семян плазмой может способствовать более раннему прорастанию и повышению всхожести семян, интенсивному росту

и увеличению продуктивности растений [1–6]. Изменение посевных качеств семян и морфогенеза растений может быть обусловлено дезинфекцией семян за счет удаления с их поверхности микробных слоев и микотоксинов [7, 8], а также продолжительность обработки семян плазмой, видовая и сортовая принадлежность растений [1, 3, 5, 6].

Среди зеленных культур, занимающих особое место среди овощей по содержанию кальция, магния, железа, и широко возделываемой как в светокультуре, так в открытом и защищенном грунтах, является *Lactuca sativa* L. Практическое ее использование ориентировано на раннюю стадию развития растений (фаза технической спелости), поэтому ускоренное формирование розетки листьев и увеличение биомассы является важным параметром продуктивности. Ранее показано, что плазменная обработка семян оказывает положительное влияние на качество семян, их прорастание и ростовые параметры растений. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют сведения о влиянии на семена *Lactuca sativa* L. плазменной предпосевной обработки.

Целью данной работы явилось изучение влияния предпосевной обработки семян *Lactuca sativa* L. плазмой барьерного разряда в воздушной среде на их качество, морфогенез и продуктивность выращенных из них растений.

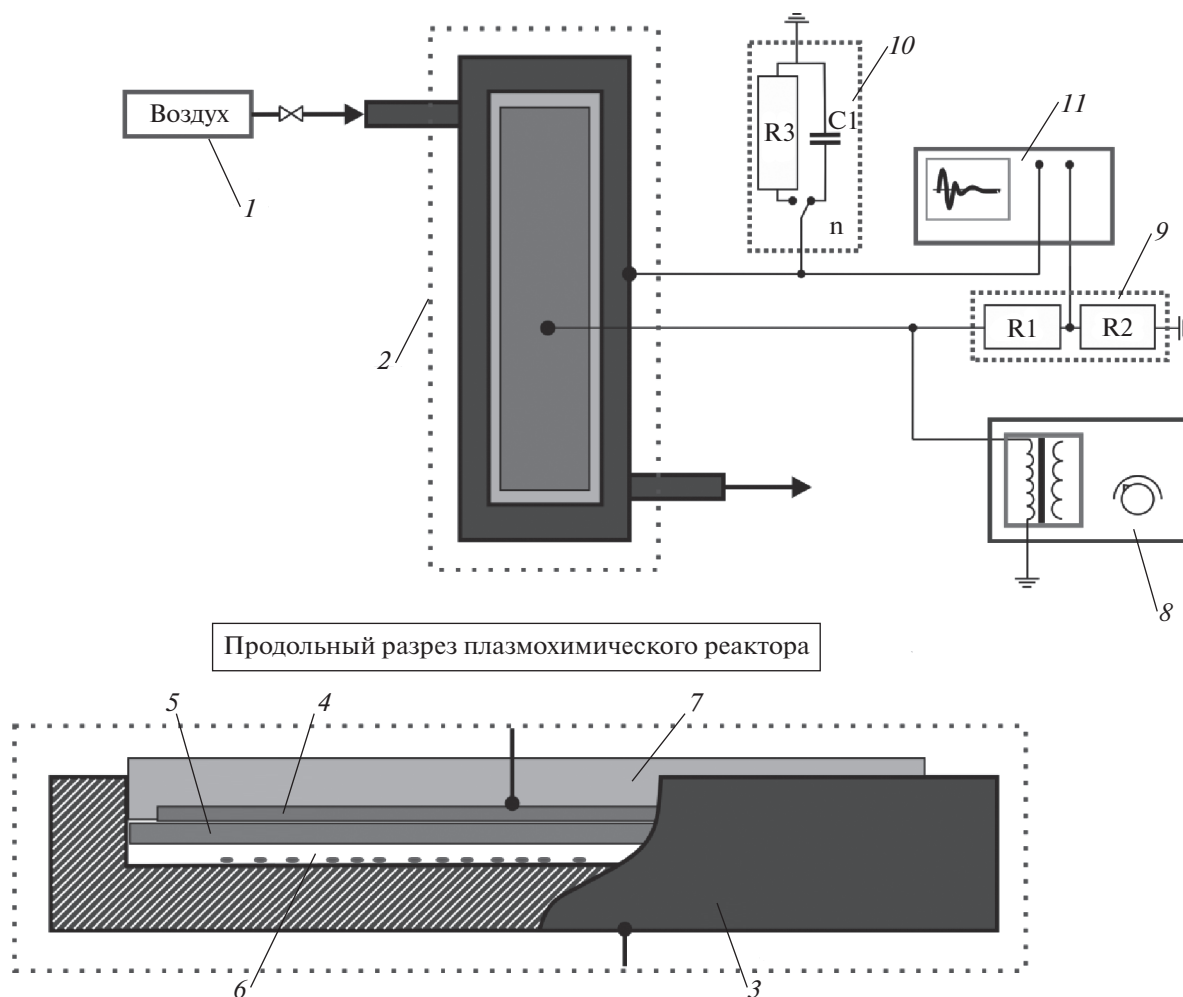


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки и продольное сечение реактора: (1) поток воздуха, (2) плазмохимический реактор (вид сверху), (3) разрядный промежуток, (4) основание реактора – заземленный электрод, (5) высоковольтный электрод, (6) диэлектрический барьер, (7) уплотнитель, (8) высоковольтный генератор, (9) делитель напряжения ($R1 = 1 \text{ m}\Omega$, $R2 = 1 \text{ k}\Omega$), (10) емкостной ($C = 300 \text{ nF}$) и токовый ($R3 = 1 \Omega$) шунты, (11) цифровой осциллограф.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований являлся *Lactuca sativa* L. “Лолло Бионда”, выращиваемый в светокультуре.

Экспериментальная установка для обработки семян плазмой барьерного разряда показана на рис. 1. Воздух (1) через кран тонкой регулировки скорости потока газа попадает в плазмохимический реактор (2), где в пространстве между электродами (3) с помощью генератора высоковольтных импульсов возбуждается барьерный разряд и формируется плазма. Реактор имеет один диэлектрический барьер и характеризуется планарным расположением электродов, расстояние между которыми составляет 2 мм, а площадь каждого из них – 48 см². Заземленным электродом реактора служит основание, выполненное из латуни (4). Высоковольтный электрод выполнен из медной фольги (5), приклеенной к поверхности диэлек-

трика (6) из стеклотекстолита толщиной 2 мм, и фиксируется уплотнителем (7). Барьерный разряд инициируется высоковольтными импульсами напряжения, управляемыми генератором (8). Осциллограммы импульсов регистрировались с использованием делителя напряжения (9), емкостных и токовых шунтов (10) на 2-канальном цифровом осциллографе Tektronix TDS 380 (Tektronix, США) (11), и представлены на рис. 2.

Максимальная амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составляла ~9 кВ, а частота их повторения равнялась 2 кГц. Рассчитанная активная мощность плазмы барьерного разряда при данных параметрах реактора соответствовала ~7 Вт и вычислялась по формуле:

$$W = f \times E, \quad (1)$$

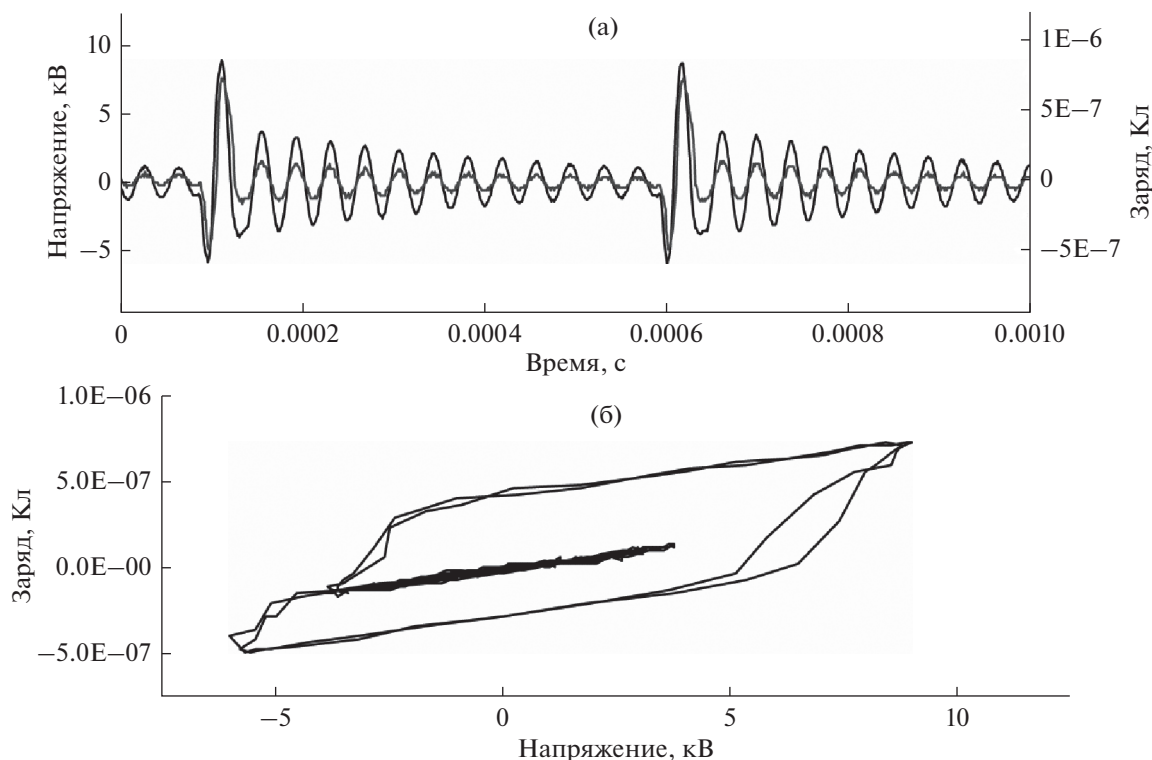


Рис. 2. Осциллограммы высоковольтных импульсов напряжения (а) и вольт-кулоновская характеристика (б) барьерного разряда.

где f – частота повторения импульсов напряжения (Гц), E – энергия (Дж) одного импульса напряжения, рассчитанная из вольт-кулоновской характеристики (рис. 2).

Во всех экспериментах расход воздуха на входе в реактор составлял ~200 мл/мин, температура реактора была постоянной и равнялась 25°C.

Разрядный промежуток между электродами объемом 9.6 см³ служит для закладки семян. Семена предварительно не подготавливались и равномерно располагались в разрядной зоне реактора, занимая в среднем 2/3 от площади разрядной зоны. После воздействия электрическим разрядом семена находились на воздухе и дополнительной обработке не подвергались.

Оценка посевных качеств семян (энергии прорастания и лабораторной всхожести) проводилась в лабораторных условиях на перлите [9]. Растения выращивались из семян в светокультуре до технической спелости (35 суток) в почве, состоящей из равных количеств чернозема, перегноя и торфа. Семена *Lactuca sativa* L. высевались в контейнерах с дренажными отверстиями. Источником излучения служили лампы ДНаЗ-150 (ООО “Рефлак”, Россия). Интенсивность светового потока составляла 120 Вт/м², фотопериод – 16 ч, температура воздуха – 24°C.

В качестве контроля использовались необработанные плазмой семена и растения, выращенные из них. Опытные семена подвергались предпосевной обработке плазмой в течение 5, 10, 15 и 25 с. Выбор продолжительности воздействия сделан произвольно на основании анализа литературных данных, показывающих, что время обработки семян плазмой должно определяться толщиной семенной кожуры и ее проницаемостью [2, 3].

В динамике проводились измерения длины главного корня семян, определялись число и площадь поверхности листьев, сырая и сухая биомасса растений.

Длина главного корня семени измерялась цифровым штангенциркулем Digital Caliper 0-150 mm (Manufactures & Suppliers, China).

Для определения сырой массы и массы сухого вещества растения вынимались из почвы, корневая система промывалась водой, лишняя влага удалялась фильтровальной бумагой. Для определения массы сухого вещества растения высушивались в сушильном шкафу при температуре 103–105°C до постоянного веса. Взвешивание проводилось на электронных аналитических весах Acculab ALC-210d4 (Acculab, USA).

Для определения площади поверхности листьев растений использовалась программа по определению площади сложных фигур “AreaS” (Самарская

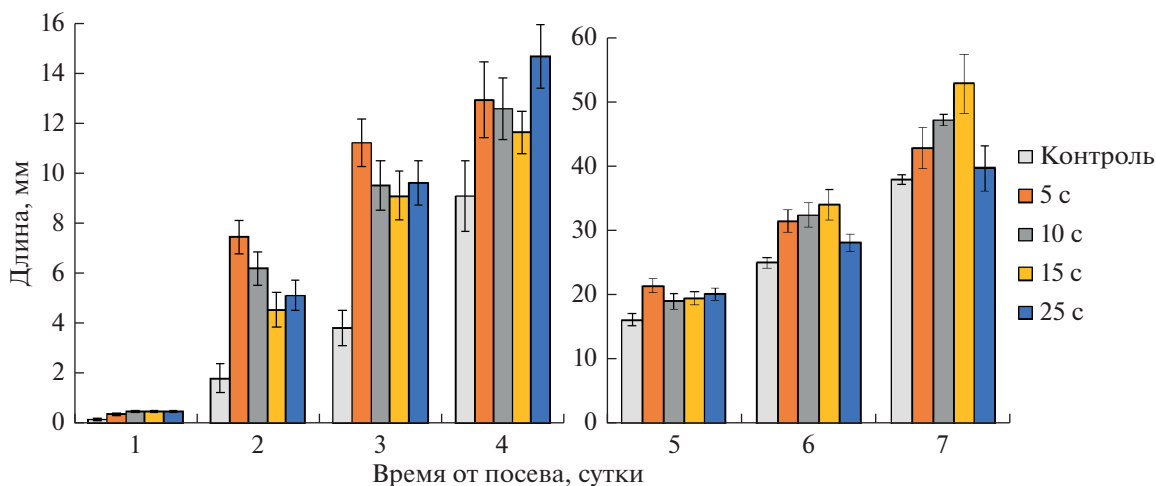


Рис. 3. Динамика длины главного корня семян *Lactuca sativa* L. “Лолло Бионда”, необработанных (контроль) и обработанных плазмой барьерного разряда.

государственная сельскохозяйственная академия, Россия). Работа программы основана на сканировании двух фигур, площадь, одной из которых известна (шаблон), их сравнением с последующим расчетом площади исследуемой фигуры. Погрешность определения площади не превышает 0.001%.

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях растений определялось на спектрофотометре UV-VIS spectrophotometer Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corporation, Japan) с последующим расчетом по формуле Хольма–Веттштейна для ацетонных вытяжек [10].

Оценка достоверности результатов исследований проводилась при 95% уровне надежности (уровень значимости – 0.05). На рисунках приведены средние арифметические значения с двухсторонним доверительным интервалом из трех независимых экспериментов, каждый из которых проведен в трех биологических повторностях на 40 растениях.

За результат анализа лабораторной всхожести и энергии прорастания принимались среднеарифметические значения данных анализа четырех проб по 100 семян в каждой при допустимом расхождении результатов, указанных в ГОСТ 12038-84 [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие плазмы на семена в течение 5, 10 и 15 с способствовало повышению их лабораторной всхожести на 1–2%, а увеличение времени обработки до 25 с приводило к ее угнетению.

Однако энергия прорастания всех опытных семян *Lactuca sativa* L. относительно контроля была выше на величину от 11 до 23%, причем определенной зависимости величины изменений от длительности их обработки плазмой не выявлено.

Удлинение главного корня у опытных семян относительно контроля происходило более интенсивно, скорость роста определялась продолжительностью обработки семян плазмой (рис. 3).

Полученный результат указывает на улучшение посевных качеств семян *Lactuca sativa* L. при их обработке плазмой барьерного разряда. В соответствии с литературными данными, это может быть связано с модифицированием поверхности семенной оболочки под воздействием плазмы, что приводит к увеличению смачиваемости семян, водной проницаемости и поглощения ими воды [1, 4, 6]. Кроме того, в семени изменяется уровень гормонального баланса и ферментативной активности, что вызывает положительные метаболические последствия за счет активного использования запасов семени [1, 4, 6].

Также показано, что увеличение экспозиции плазмой может приводить как к повышению, так и к уменьшению ростовой активности семян из-за передозировки активным кислородом и азотом, образующимися под воздействием плазмы и выполняющих важную функцию в регуляции эндогенных гормонов на стадии прорастания семян и в начале развития растений [1, 3]. Увеличение времени обработки семян до 25 с, вероятно, приводит не только к модифицированию семенной поверхности, но и к частичному ее разрушению [6]. Это способствует как еще большему поступлению влаги внутрь семени, так и активации протекания биохимических процессов, что уменьшает период индукции ответных ростовых реакций. Снижение ростовых реакций у опытных семян с самой короткой (5 с) и самой длинной (25 с) плазменной обработкой на 5–7 сутки связано с интенсивным расходом запасов семени в начальный период.

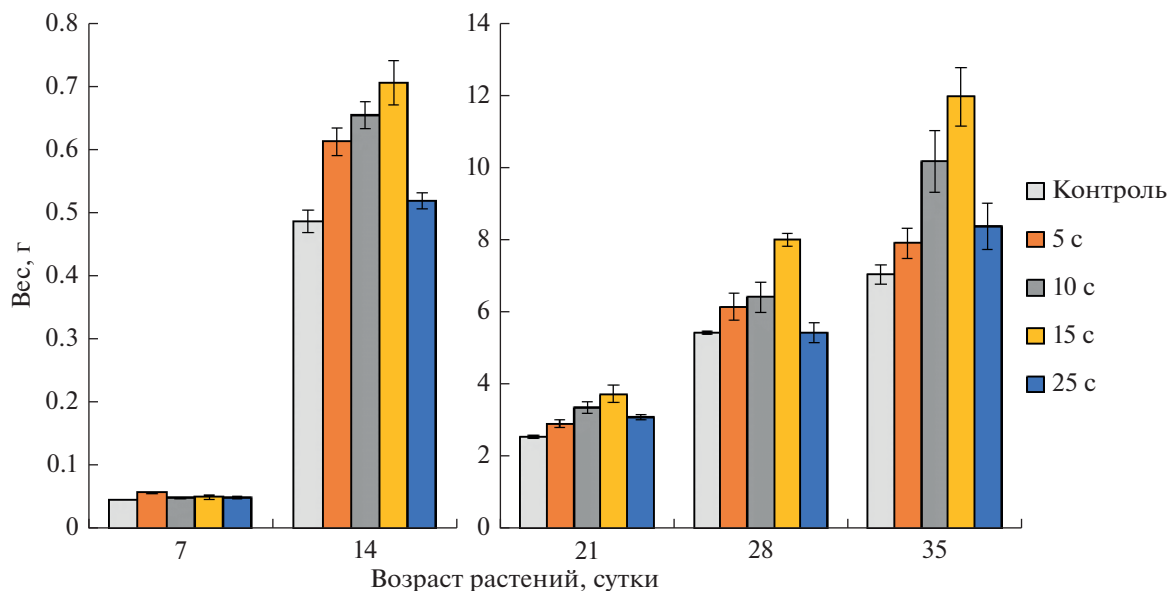


Рис. 4. Динамика сырой массы надземной части *Lactuca sativa* L. “Лолло Бионда”, необработанных (контроль) и обработанных плазмой барьерного разряда.

В дальнейшем вплоть до достижения технической спелости более активное формирование ассимилирующей поверхности и корневой системы отмечалось у растений, культивируемых из семян с 10 и 15-секундной обработкой, что с середины онтогенеза было связано с более высоким содержанием фотосинтетических пигментов в листьях. Аналогичные данные были получены при исследовании влияния плазмы на арахис, результаты которых показали стимулирование роста растений путем увеличения содержания хлорофилла [11].

Выявили постоянное увеличение накопления биомассы у всех опытных растений относительно контроля (рис. 4), при этом формирование новых листовых пластинок в опыте происходило менее активно по сравнению с ростом и развитием ранее сформированных. Это указывает на то, что активное развитие надземной части опытных растений происходило как за счет интенсивного роста образовавшихся ранее листьев, так и формирования новых листовых пластинок. Увеличение сырой и сухой биомассы опытных растений было сопряжено с развитием их ассимилирующей поверхности и корневой системы.

В момент ликвидации относительно контроля в опыте у растений, выращенных из обработанных плазмой в течение 5, 10, 15 и 25 с семян, были больше площадь поверхности листьев на 21, 61, 65 и 24%, сырая масса надземной части на 12, 45, 70 и 19%, сырая масса на 38, 85, 96 и 28% соответственно. Однако масса сухого вещества достоверно не различалась у контрольных и у опытных растений с 5 и 25-секундной обработкой семян, т.е. на данный момент онтогенеза, вероятно, про-

исходит дезактивация биохимических процессов в растениях, на что дополнительно указывает снижение уровня фотосинтетических пигментов.

Таким образом, растения, выращенные из семян, обработанных плазмой в течение 10 и 15 с, характеризовались интенсивным ростом, развитием и повышенной продуктивностью относительно других опытных и контрольных растений. В ходе всего периода вегетации между контролем и данными опытными растениями эти различия только нарастали. Такой результат может быть связан с тем, что при 10 и 15-секундной обработке происходит проникновение в семя оптимального количества активных частиц, а также УФ-излучения и озона из плазмы разряда [1, 2, 12, 13]. Это приводит к положительному сдвигу некоторых метаболических и биосинтетических процессов, а также сигнальных путей [3–6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что предпосевная обработка семян *Lactuca sativa* L. “Лолло Бионда” плазмой барьерного разряда способствует улучшению ростовых процессов и повышению продуктивности выращенных из них растений. Оптимальным временем обработки плазмой семян, позволяющим запустить более активную программу морфогенеза, является 10 и 15 с в данных условиях при активной мощности разряда ~7 Вт.

Опытные семена и растения отличаются от контрольных по нескольким параметрам: всхожесть обработанных семян увеличивается на 1–2%; энергия прорастания таких семян повы-

шается на 11–16%; увеличивается в 2–2.5 раза длина осевых органов опытных проростков; активируется рост и развитие вегетативных органов надземной и корневой системы опытных растений, что приводит к увеличению общей сырой биомассы на 60–80%; с середины вегетации наблюдается повышенное содержание на 12–25% фотосинтетических пигментов в листьях опытных растений.

Результаты наших исследований показывают, что экологически чистая технология предпосевной обработки семян *Lactuca sativa* L. плазмой барьерного разряда может применяться в сельском хозяйстве для улучшения их посевных качеств и повышения продуктивности растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stolárik T., Henselová M., Martinka M., Novák O., Zahoranová A., Černák M.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35(4). P. 659.
2. *Randeniya L.K., de Groot G.J.J.B.* // Plasma Processes Polym. 2015. V. 12(7). P. 608.
3. *Šerá B., Špatenka P., Šerý M., Vrchotová N., Hrušková I.* // IEEE Transactions on Plasma Sci. V. 38. № 10. 2010. P. 2963.
4. *Tong J., He R., Zhang X., Han R., Chen W., Yang S.* // Plasma Sci. Technol. 2014. V. 16. № 3. P. 260.
5. *Henselová M., Slováková L., Martinka M., Zahoranová A.* // Biologia. 2012. V. 67. № 3. P. 490.
6. *Park Y., Oh K.S., Oh J., Seok D.C., Kim S.B., Yoo S.J., Lee M.-J.* // Plasma Process Polym. 2016. 1–8.
7. *Marcović D., Borcean I.* // Res. J. Agric. Sci. 2009. V. 41. № 3. P. 96.
8. *Bosch L., Pfohl K., Avramidis G., Wieneke S., Viöl W., Karlovsky P.* // Toxins. 2017. V. 9. № 3. P. 97.
9. ГОСТ 12038-84. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2011. 64 с.
10. *Tchoupakhina G.N., Maslennikov P.V., Skrypnik L.N., Besserezhnova M.I.* // Tomsk State University Journal of Biology. 2012. № 2(18). P. 171.
11. *Li L., Li J., Shen M., Hou J., Shao H., Dong Y., Jiang J.* // Plasma Sci. Technol. 2016. V. 18. № 10. P. 1027.
12. *Sarinont T., Amano T., Koga K., Shiratani M., Hayashi N.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2015. V. 1723.
13. *Ehlbeck J., Schnabel U., Polak M., Winter J., Von Woedike Th., Brandenburg R., Von Dem Hagen T., Weltmann K.-D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 1. P. 13002.

ХИМИЯ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 541.64:547.296;539.3

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ НИЗКОЙ
ПЛОТНОСТИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин^{а, *}, М. Р. Киселев^{б, **}

^а Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^б Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: vzhorin@mail.ru

**E-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 03.10.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Смеси полиэтилена низкой плотности ($T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$, энтальпия плавления $80 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$) с различными низкомолекулярными органическими компонентами подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. В качестве низкомолекулярных компонентов использовали меламин, циануровую кислоту, адамантан, тетрацен, фумаровую кислоту, янтарную кислоту, аспарагиновую кислоту, индиго, антрацен, метилоранж, конго красный, сафранин. Исследование деформированных смесей проводили методом ДСК. На термограммах смесей при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ полимера присутствовали эндотермические и экзотермические пики. Эндопики связывали с плавлением мелких полимерных кристаллитов, а экзопики с процессами кристаллизации или перекристаллизации в полимерной фазе. В некоторых смесях тепловые эффекты регистрировали при температурах выше $T_{\text{пл}}$ полимера – $117\text{--}161^\circ\text{C}$. Такие эффекты связывали с электростатическим взаимодействием на границах раздела полимер–низкомолекулярный компонент.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен низкой плотности, смеси полимер–мономер, тепловые эффекты

DOI: 10.31857/S0023119321020121

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппаратах высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химических связей деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. При такой обработке в образцах формируется большое количество структурных дефектов [1]. В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. В этом случае количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [1].

В работе [1] было установлено, что при пластическом деформировании под давлением 0.5–2.0 ГПа в полиолефинах происходит снижение молекулярной массы. Деструкция полимеров в таких условиях слабо зависит от давления обра-

ботки, но сильно от степени деформации – угла поворота наковален.

В работе [2] методом ДСК было установлено, что на термограмме ПЭ деформированного под давлением 1 ГПа при $T = 660^\circ\text{C}$ присутствует экзотермический пик с энтальпией $4.9 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, который связывали с кристаллизацией и рекристаллизацией кристаллов очень маленьких размеров.

В работе [3] исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

В работе [4] на термограмме деформированного ПП наряду с эндопиком плавления регистрировали экзопик с максимумом при 110°C , кото-

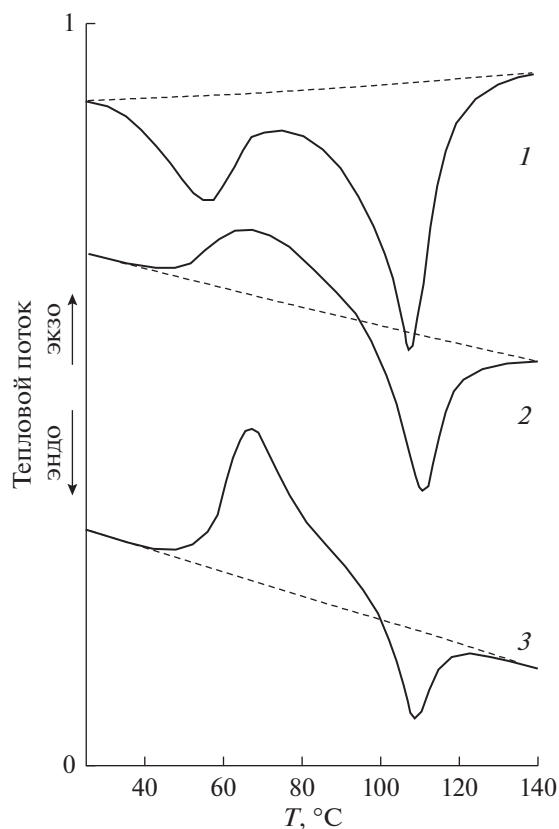


Рис. 1. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с тетрагидрофураном (1), фумаровой кислотой (2), индиго (3).

рый можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП.

Таким образом, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бicomпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формирование в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости.

При деформировании бicomпонентных смесей между разнородными компонентами возникает разветвленная межфазная граница, на которой формируются двойные электрические слои – противоположные поверхности соприкасающихся гетерофаз несут разнородные заряды. При уменьшении размеров гетерогенных областей возрастает количество атомов и молекул, лежащих на поверхности, по сравнению с внутренними. Таким образом, не только атомы и молекулы находящиеся на поверхностях раздела, но и ближайšie к поверхности атомарные

и молекулярные слои оказываются в поле действия градиентов электрических полей. Этот эффект неизбежно приведет к поляризации электронной структуры индивидуальных атомов и молекул, а также фрагментов полимерных макроцепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран порошкообразный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с размером частиц 10–30 мкм, а также низкомолекулярные органические соединения: меламина, циануровая кислота, адамантан, тетрацен, фумаровая кислота, янтарная кислота, аспарагиновая кислота, индиго, антрацен, метилоранж, конго красный, сафранин. Температура плавления ПЭНП составляла 108 °С, а энтальпия плавления 80 Дж · г⁻¹; кристаллизация ПЭНП из расплава проходит при 84 °С с энтальпией 84 Дж · г⁻¹. Смесии, содержавшие 10 мас. % ПЭНП готовили в ступке, а затем подвергли пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 15–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения составляла 20 град./мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались по виду. Так, на термограмме смеси с меламинам присутствует одиночный эндотермический пик плавления ПЭНП, температура максимума которого находилась при 10 °С, а энтальпия плавления составила 120 Дж · г⁻¹. В исходном полимере ширина пика плавления на полувысоте составляла 15 град., а в деформированной смеси возросла до 21 град. Уширение пика плавления в низкотемпературную сторону может быть связано с формированием в образце мелких кристаллитов. На термограмме охлаждения смеси с меламинам нагретой до 140 °С присутствовал одиночный экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 88 °С и энтальпией 56 Дж · г⁻¹.

На термограммах некоторых смесей наряду с эндотермическими пиками плавления полимера в низкотемпературном диапазоне присутствуют экзотермические пики (рис. 1, 2). Параметры тепловых процессов в таких смесях приведены в табл. 1. $T_{пл}$ полимера во всех деформированных смесях совпадали с $T_{пл}$ исходного ПЭНП, а энтальпии плавления варьировались от 36 до 500 Дж · г⁻¹.

Наименьшие значения энтальпий плавления полимера были получены в смесях с двухосновными органическими кислотами: янтарная кис-

лота, фумаровая кислота, аспарагиновая кислота, которым соответствуют константы диссоциации — 6.5×10^{-5} , 9.3×10^{-4} , 1.26×10^{-2} . В этом случае энтальпия плавления ПЭНП в смесях с кислотами возрастает по мере увеличения силы кислоты. В то же время константа диссоциации циануровой кислоты составляет 6.3×10^{-7} , но при этом энтальпия плавления полимера больше, чем в смеси с аспарагиновой кислотой.

Особое место в ряду смесей ПЭНП с низкомолекулярными компонентами, на термограммах которых в низкотемпературной области присутствуют экзотермические пики, занимает смесь с метилоранжем (рис. 2). В этой смеси плавление полимера описывается суперпозицией трех близко лежащих эндопиков с максимумами при 108, 124 и 140°C, суммарная энтальпия которых достигала $500 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, т.е. в 6.2 раза больше, чем в исходном полимере.

Минимальное значение энтальпии низкотемпературных экзопиков было зарегистрировано в смеси с антраценом ($4.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$), а максимальное в смеси с индиго ($118 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$). В ряду двухосновных кислот энтальпия низкотемпературных экзопиков возрастала по мере увеличения силы кислоты (как и в случае энтальпии плавления ПЭНП), а максимальное значение энтальпии экзопика было зарегистрировано в самой слабой — циануровой кислоте.

Экзотермические процессы в низкотемпературной области свидетельствуют о протекании в деформированных смесях холодной кристаллизации — процессе, который в полимерах не является уникальным явлением, присущим только материалам, прошедшим специальную обработку. Так, на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246°C, а при 136°C кристаллизуется. В работе [5] было установлено, что в отожженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присут-

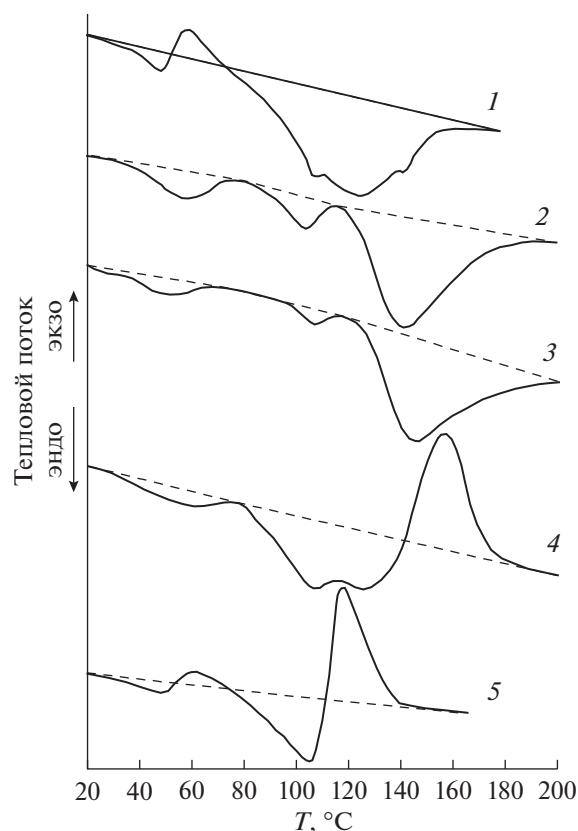


Рис. 2. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с метилоранжем (1), сафранином (2), конго красным (3), флуоресцеином (4) и дитизонатом (5).

ствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. На термограмме ДСК полилактида при $T = 60^\circ\text{C}$ происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при $T = 150\text{--}155$ полимер пла-

Таблица 1. Параметры тепловых процессов ($T^\circ\text{C} - \Delta H$, Дж/г) в смесях 10 мас. % ПЭНП с различными низкомолекулярными компонентами после пластического деформирования под давлением 1ГПа

Компонент	Экзоэффект		Плавление		Кристаллизация	
	$T^\circ\text{C}$	ΔH , Дж/г	$T^\circ\text{C}$	ΔH , Дж/г	$T^\circ\text{C}$	ΔH , Дж/г
Янтарная к-та	70	28	109	48	88	60
Фумаровая к-та	63	35	108	59	88	30
Аспарагиновая к-та	57	41	108	100	89	80
Циануровая к-та	63	58	105	167	88	90
Индиго	67	100	108	36	87-96	48
Антрацен	59	4.5	106	84	89-112	82
Метилоранж	60	85	108-124-142	500	89-112	98

Таблица 2. Параметры тепловых процессов ($T^{\circ}\text{C} - \Delta H$, Дж/г) в смесях 10 мас. % ПЭНП с различными низкомолекулярными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Эндоэффект		Плавление		Экзо/эндо		Кристаллизация	
	$T^{\circ}\text{C}$	ΔH , Дж/г	$T^{\circ}\text{C}$	ΔH , Дж/г	$T^{\circ}\text{C}$	ΔH , Дж/г	$T^{\circ}\text{C}$	ΔH , Дж/г
Адамантан	43	10	102	119			85	110
Тетрацен	51	30	107	79			86	50
Дитизонат	50	50	105	134	экзо 117	170	88	67
Флуоресцеин	57	19	108–130	169	экзо 161	141	51–87	59
Сафранин	62	46	106	44	эндо 143	430	87	65
Конго красный	52	18	108	17	эндо 148	540	87	44

вится, а в диапазоне 85–140 протекает холодная кристаллизация [6].

На термограммах нагревания смесей с адамантаном и тетраценом присутствовали эндопики плавления с максимумами при 101 и 107 $^{\circ}\text{C}$ и с энтальпиями 119 и 79 Дж \cdot г $^{-1}$ соответственно. На термограммах наряду с эндопиками плавления присутствовали также эндопики в низкотемпературной области (рис. 1). На термограмме смеси с адамантаном максимум такого эндопика находился при 43 $^{\circ}\text{C}$, а его энтальпия составила 10 Дж \cdot г $^{-1}$; в смеси с тетраценом максимум пика находился при 51 $^{\circ}\text{C}$, а его энтальпия составила 30 Дж \cdot г $^{-1}$ (табл. 2).

Низкотемпературные эндопики наряду с эндопиками плавления ПЭНП присутствовали и на термограммах смесей с дитизонатом, флуоресцеином, сафранином и конго красным (табл. 2). Температуры плавления полимера в этих смесях лежали в диапазоне 105–108 $^{\circ}\text{C}$, а энтальпии варьировались от 17 до 169 Дж \cdot г $^{-1}$. Максимумы низкотемпературных эндопиков лежали в диапазоне 50–62 $^{\circ}\text{C}$, а энтальпии варьировались от 18 до 50 Дж \cdot г $^{-1}$. Низкотемпературные эндотермические пики на термограммах деформированных смесей, скорее всего, соответствуют плавлению мелких кристаллитов.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ полимера на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [7, 8]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [9], а также в статистических [10, 11]. Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так, плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [11]. Бимодальное плавление проявилось в образцах по-

ли-3-гидроксипутирата, высаженного из хлороформа [12]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Существенным отличием смесей с метилоранжем, дитизонатом, флуоресцеином, сафранином и конго красным от ранее описанных является присутствие на термограммах высокотемпературных (выше $T_{\text{пл}}$ полимера) эндо- и экзопиков. Ранее отмечалось, что на термограммах смеси ПЭНП с метилоранжем при температурах 124 и 142 $^{\circ}\text{C}$ присутствуют эндотермические пики. На термограммах смесей с сафранином и конго красным эндотермические пики с энтальпиями 430 и 540 Дж \cdot г $^{-1}$ присутствуют при 143 и 148 $^{\circ}\text{C}$. Такие пики по знаку теплового эффекта можно отнести к плавлению кристаллитов ПЭНП с измененной структурой. Энтальпия плавления отражает энергию межмолекулярного взаимодействия. Если в исходном ПЭНП энергия межмолекулярных связей определяется ван-дерваальсовым взаимодействием, то установленное увеличение энтальпии может быть связано с электростатическим взаимодействием на межфазных границах. Известно, что при увеличении давления на 0.1 ГПа $T_{\text{пл}}$ увеличивается на 150–170 $^{\circ}\text{C}$. Таким образом, для получения $T_{\text{пл}} = 148^{\circ}\text{C}$ в материале деформированного образца должны быть реализованы внутренние напряжения эквивалентные внешнему сжимающему давлению 0.23 ГПа.

На термограммах смесей с дитизонатом и флуоресцеином при 117 и 161 $^{\circ}\text{C}$ присутствовали экзопики с энтальпиями 170 и 141 Дж \cdot г $^{-1}$, которые по знаку теплового эффекта соответствуют кристаллизации. В этих смесях энтальпии плавления составили 134 Дж \cdot г $^{-1}$ в смеси с дитизонатом и 169 Дж \cdot г $^{-1}$ в смеси с флуоресцеином. Энтальпия плавления отражает энергию необходимую для разрушения межмолекулярных связей в кристалле. Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия мо-

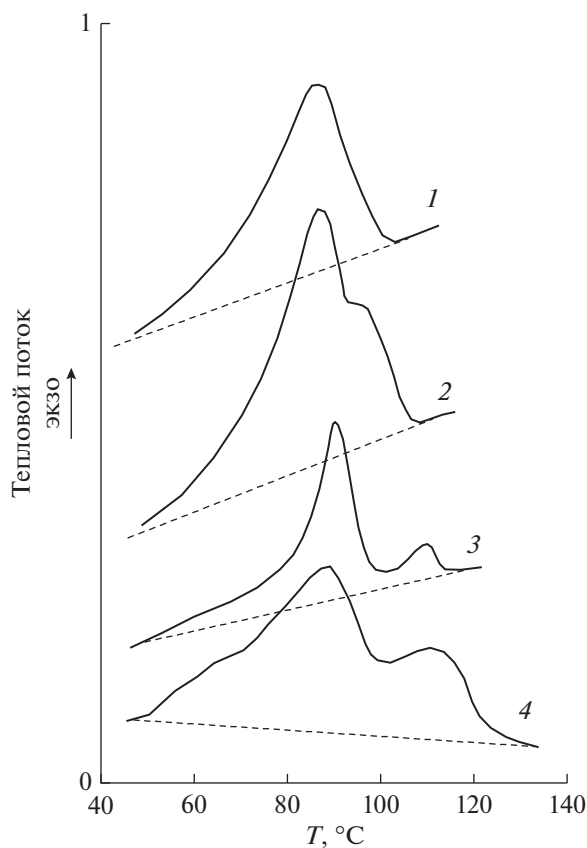


Рис. 3. Термограммы кристаллизации смесей ПЭНП с тетраеном (1), индиго (2), антраценом (3) и метилоранжем (4).

жет осуществиться за счет межфазного электростатического взаимодействия при формировании двойных электрических слоев. На поверхности низкомолекулярного компонента находятся заряженные центры кристаллизации, которые способствуют эпитаксиальному росту полимерных кристаллов. В расплаве полимера возрастает подвижность фрагментов макроцепей и центры кристаллизации способствуют упорядочиванию полимерных цепей — этот процесс аналогичен кристаллизации полимера и протекает с выделением энергии.

На термограммах охлаждения деформированных смесей с низкомолекулярными компонентами, перечисленными в табл. 1, нагретых до 140°C, присутствовали одиночные экзопики кристаллизации с максимумами при 88–89°C (рис. 3). Энтальпия кристаллизации ПЭНП в смеси с фумаровой кислотой составила 30 Дж · г⁻¹ — это на 64% меньше, чем в исходном ПЭНП. В смеси с метилоранжем энтальпия кристаллизации составила 98 Дж · г⁻¹ — это на 16% больше, чем в исходном полимере. В ряду органических кислот в самой слабой циануровой кислоте энтальпия плавления

полимера достигала 90 Дж · г⁻¹ — это больше, чем в сильной аспрагиновой кислоте.

На термограмме охлаждения смеси с конго красным нагретой до 200°C присутствовал одиночный экзопик с максимумом при 88°C и энтальпией 32 Дж · г⁻¹. Для смеси с сафранином максимум кристаллизации находился при 45°C, а его энтальпия составила 65 Дж · г⁻¹.

Кристаллизация полимера в смеси с индиго описывалась двумя экзопиками с максимумами при 87 и 96°C (рис. 3). При повторном нагреве закристаллизованной смеси на термограмме нагревания присутствовали два эндотермических пика плавления с максимумами при 108 и 115°C. Таким образом, в деформированной смеси с индиго при кристаллизации из расплава в полимере формируется структура, которая плавится при температуре на 17°C выше $T_{пл}$ исходного ПЭНП.

Двухстадийную кристаллизацию из расплава регистрировали также в смесях с антраценом и метилоранжем (рис. 3, табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гетерогенных смесях при пластическом деформировании формируется разветвленная межфазная граница. В результате такой обработки увеличивается количество поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На границах раздела фаз возникают двойные электрические слои — разнородные поверхности в местах соприкосновения приобретают заряды противоположного знака, что приводит к электростатическому взаимодействию между поверхностными атомами и молекулами компонентов смесей. Поверхностные атомы и молекулы, а также находящиеся в ближайших к поверхности атомно-молекулярных слоях, оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. В таких условиях будет происходить поляризация электронной структуры атомов и молекул компонентов смесей. При плотном межфазном контакте, который обеспечивается воздействием высокого давления, на формирование кристаллической структуры полимера будут оказывать влияние центры кристаллизации на заряженной поверхности низкомолекулярного компонента. При эпитаксиальном росте кристаллов на поверхности формируются мелкие, дефектные кристаллы, а в удаленных от эпитаксиальной поверхности областях будут формироваться обычные кристаллы. Низкотемпературные эндопики на термограммах деформированных смесей связаны, скорее всего, с плавлением мелких полимерных кристаллитов, образовавшихся при эпитаксиальной кристаллизации полимера. Низкотемпературные экзопики на термограммах деформированных смесей отражают либо процесс кристаллизации полимерных цепей, не закристаллизовавшихся в про-

цессе деформирования, либо процесс рекристаллизации в мелкодисперсной кристаллической фазе полимера. При нагревании некоторых деформированных смесей часть полимера плавилась при обычной температуре (106–108°C), а часть при 143–148°C. Плавление при высоких температурах может быть связано с межфазным взаимодействием на границах раздела. В этом случае межкомпонентное электростатическое взаимодействие усиливает поляризацию полимерных фрагментов, что приводит к увеличению энергии межмолекулярных связей в полимере, разрушение которых происходит выше $T_{пл}$ обычного полимера. Экзопики на термограммах смесей при 117 и 161°C могут быть связаны с процессом упорядочивания полимерных цепей, подвижность которых возрастает в расплаве. Центрами такой “кристаллизации” могут быть поляризованные молекулы низкомолекулярного компонента на поверхности гетерофазы. Энтальпия кристаллизации ПЭНП из расплава в большинстве смесей меньше, чем в исходном полимере. Это присуще, как смесям, для которых тепловые процессы закачивались плавлением полимера при 108°C, так и смесям, у которых эндо- и экзо-процессы проявлялись выше $T_{пл}$ полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
3. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
4. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.
5. Седуш Н.Г. / Дис. канд. физ.-мат. наук. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров ФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”. М. 2015.
6. Гужова А.А. Дисс. канд. технических наук. Электретные композиционные материалы на основе полилактида. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
7. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
8. Кучменова Л.Х. Дисс. канд. технических наук. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. Университет. Нальчик. 2014.
9. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
10. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. Соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
11. Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. P. 2100. <https://doi.org/10.1002/polb>
12. Бычук М.А. Дис. канд. технических наук. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксипропиридата и поли- ξ -капролактона. ФГБУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.