

ISSN 0023-1193

Том 59, Номер 1

Январь–Февраль 2025



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 1, 2025 г.

ФОТОНИКА

Влияние растворителей на оптические свойства и динамику экситонных состояний в квантовых точках CdZnS/ZnS допированных Mn^{2+}

*А. А. Васин, А. Л. Добряков, А. Н. Костров, Е. Е. Корозникова, Ф. Е. Гостев,
И. В. Шелаев, О. Ю. Антонова, С. Ю. Кочев, В. А. Надточенко* 3

Тушение сольватированным электроном фотолюминесценции иона гадолиния(III) в жидком аммиаке

А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, Л. Р. Якшембетова 12

Тушение фосфоресценции тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан кислородом

Д. Е. Махров, Д. С. Ионов, И. В. Ионова, М. В. Алфимов 18

ФОТОХИМИЯ

Спектральные и фотохимические свойства дипиренилциклобутанов, образующихся в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения из бифотохромных диад

М. Ф. Будыка, В. М. Ли, Т. Н. Гавришова 26

ФОТОКАТАЛИЗ

Исследование влияния ультрафиолетового облучения на свойства катализатора CO на основе диоксида титана, плазмохимического карбонитрида титана и палладия

Н. Н. Вершинин, И. Л. Балихин, Е. Н. Кабачков, Е. Н. Куркин 39

Фотохимическое окисление воды, катализированное четырехъядерным комплексом кобальта (II) с полиоксвольфрамофосфатными лигандами и литиевыми противокатионами, в искусственном фотосинтезе

*З. М. Джабиева, В. Ю. Ильященко, Т. А. Савиных, А. И. Дмитриев,
Ю. М. Жидков, М. В. Баскакова, Т. С. Джабиев* 46

Фотохимическое окисление антибактериальных препаратов в присутствии кислородсодержащих добавок

Т. Г. Любушкин, Н. А. Иванцова, Е. Н. Кузин, В. И. Тихонова 53

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Получение и свойства фтортеломеров окиси пропилена

И. П. Ким, А. Ф. Шестаков, Ю. М. Шульга, В. Ю. Гак, С. Р. Аллаяров 59

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Зарядовые характеристики структурно сложного титаноцена по методу NBO

Г. В. Лукова, А. А. Миров

69

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДИНАМИКУ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdZnS/ZnS ДОПИРОВАННЫХ Mn^{2+}

© 2025 г. А. А. Васин^{1,2,*}, А. Л. Добряков^{1,2}, А. Н. Костров^{1,2}, Е. Е. Корозникова¹, Ф. Е. Гостев^{1,2}, И. В. Шелаев^{1,2}, О. Ю. Антонова², С. Ю. Кочев³, В. А. Надточенко^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет, МФТИ), Долгопрудный, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*E-mail: a2vasin@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

Методом фемтосекундной лазерной спектроскопии изучена динамика дифференциальных спектров поглощения квантовых точек (КТ) $Mn^{2+}:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS$ после возбуждения фемтосекундным (фс) импульсом 360 нм в апротонных неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате растворителях в сравнении с протонным полярным растворителем — водой. В спектрах поглощения и люминесценции КТ в воде выявлены полосы, относящиеся к ловушечным состояниям. Полоса выцветания, относящаяся к краевому экситону КТ, затухает в воде существенно быстрее, чем в апротонных растворителях, что позволяет предположить быстрый перенос электрона с $1S_e$ -уровня в ловушечные состояния в конкуренции с переносом электрона на марганец. По-видимому, конкуренция этих процессов является причиной снижения квантового выхода люминесценции марганца в $Mn^{2+}:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS$ при переходе от апротонных растворителей к воде.

Ключевые слова: фемтосекундная лазерная спектроскопия, квантовые точки, многоэкситонная релаксация, “горячие” экситоны, стохастическая кинетика

DOI: 10.31857/S0023119325010011 EDN: SQNAUB

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют собой нанокристаллы полупроводника, размеры которого сравнимы или меньше Боровского радиуса экситона для данного материала. В КТ проявляется эффект квантового ограничения для электронов и дырок, образующих экситон в нанокристаллах полупроводника. КТ обладают рядом уникальных оптических свойств, такими как высокий коэффициент экстинкции, широкий спектр поглощения, узкий спектр флуоресценции, сверхбыстрый нелинейно оптический отклик. КТ представляют значительный интерес для использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике [1], фотокатализе [2, 3], биоимиджинге и в качестве биосенсоров [4]. Характерной особенностью краевого экситона КТ является небольшой стоксов сдвиг полосы люминесценции относительно полосы поглощения экситона. Одним из способов получения люминесценции КТ с большим стоксовым сдвигом является легирование КТ марганцем Mn^{2+} . В таких КТ происходит тушение краевого экситона и локализация

энергии возбуждения на 3d электронных уровнях марганца, что приводит к стоксовому сдвигу люминесценции, близкому к 1 эВ [5–7]. Было показано, что тушение краевого экситона с возбуждением Mn^{2+} , вероятно, происходит по механизму переноса заряда с переносом электрона с $1S_e$ -уровня на марганец и окисления марганца дыркой $1S_{3/2}$ [5].

Допированные марганцем КТ обладают яркой люминесценцией около 580–600 нм, значительным временем люминесценции Mn^{2+} (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$), близким к 4 мс, а также способностью к генерации горячих электронов за счет процессов ап-конверсии [8]. Данные свойства люминесценции Mn^{2+} полезны при использовании данных материалов в биоимиджинге и фотокатализе.

КТ, в случае биоимиджинга и фотокатализа, могут использоваться в виде водных дисперсий. Однако КТ, синтезированные в органических растворителях, часто имеют пониженный квантовый выход люминесценции в воде [9]. В КТ, допированных марганцем, эффект растворителя на квантовый выход люминесценции Mn^{2+} менее выражен, чем на кванто-

вый выход краевого экситона, но тем не менее вода может понижать квантовый выход люминесценции марганца. Такое влияние воды на квантовый выход люминесценции КТ может быть, предположительно, связано либо с неспецифическим эффектом полярности среды, либо с преципитацией КТ коллоида [10]. Полярный растворитель-вода может влиять на скорость редокс-тушения краевого экситона КТ на границе раздела нанокристалл/растворитель. Редокс-тушение продемонстрировано ранее [11–13]. Полярность растворителя также может влиять на динамику носителей заряда зарядов внутри КТ и/или скорость их локализации в ловушках [14], т.е. на скорость конкурирующих с возбуждением Mn^{2+} каналов релаксации экситона. Адсорбция молекул воды на поверхности КТ и/или гидролиз поверхности могут приводить к образованию ловушечных состояний, что может существенно повлиять на квантовый выход люминесценции [15].

Цель данной работы исследовать фемтосекундную динамику дифференциальных спектров поглощения КТ CdZnS/ZnS , допированных Mn^{2+} , после фемтосекундного импульса возбуждения в трех растворителях — циклогексане, пропиленкарбонате и воде. Фотофизические свойства данного образца $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$ в циклогексане были изучены ранее [16]. В водных растворах данный образец КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$ ранее не изучался. Дифференциальные спектры поглощения отражают динамику экситонов и ловушечных состояний. Вода является полярным $\epsilon_0 = 80$, $\epsilon_\infty = 1.955$ [17] растворителем. Также вода — это протонный растворитель, поэтому можно предположить, что поверхность $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$ может существенно модифицироваться. Апротонные растворители полярный пропиленкарбонат $\epsilon_0 = 76.9$, $\epsilon_\infty \sim 2$ [18, 19] и неполярный циклогексан $\epsilon_0 = 2.056$, $\epsilon_\infty = 2.024$ [20] химически инертны к КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{CdZnS/ZnS}$. Изменения КТ под действием воды изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния путем сравнения спектров КТ после растворения в циклогексане и в воде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования были образцы КТ состава $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$. Синтез КТ, допированных Mn^{2+} , описан ранее [16]. КТ ядро/оболочка $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$ синтезировали по двухстадийной схеме [16]. В первой стадии синтезировали ядро $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}$, после чего КТ отмывали от Mn^{2+} на поверхности КТ. Затем наращивали оболочку ZnS . Общий диаметр КТ 7.6 ± 0.9 нм. Отно-

шение мольных долей Mn/Cd в образцах равно 0.0067, что соответствует среднему числу ионов марганца в КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S/ZnS}$, равному 7.8. Стабилизация КТ в воде осуществлялась с помощью сополимера 2-(метакрилоилокси)этилтриметиламоний метилсульфата и стеарилметакрилата, 27 кДа, который позволял перенести КТ из неполярного циклогексана в воду, как это описано ранее [16, 21]. Квантовый выход люминесценции Mn^{2+} при возбуждении на дине волны 360 нм в циклогексане равен 60%, в воде — 30% [16].

Измерения спектров поглощения в УФ-видимой области проводили с помощью спектрофотометра ближнего инфракрасного диапазона UV-vis Shimadzu 3600. Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Все оптические измерения проводились при комнатной температуре в условиях окружающей среды.

Измерения быстропротекающих процессов в КТ проводили методом фемтосекундной лазерной спектроскопии возбуждение-зондирование с использованием широкополосного импульса зондирования белого континуума. Импульс накачки имел длительность 30 фс, несущую длину волны 360 нм и энергию 40 нДж. Диаметр импульса накачки составлял 300 мкм, диаметр импульса зондирования — 180 нм. Толщина реакционной прокачной ячейки составляла 300 мкм. Возбуждение КТ соответствовало режиму однократного возбуждения. Образец обновлялся между падающими лазерными импульсами с помощью накачки в ячейке. Поляризация накачки-зонда была ориентирована под магическим углом 54.7°. Температура ячейки составляла 293 К. Подробно методика измерений и установка описаны ранее [12].

Спектры комбинированного рассеивания регистрировали с помощью рамановского микроскопа-спектрометра Bruker Senterra (Германия). КТ наносили толстым слоем на стекло из фторида кальция и регистрировали при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS/ZnS}$ в используемых растворителях показаны на рис. 1. Также на рис. 1 отмечены три нижних экситонных перехода. Спектры КТ в апротонных циклогексане и пропиленкарбонате практически совпадают. Сравнение спектров поглощения и их вторых производных показывает, что положение экситонных пиков почти не меняется в ряду — апротонные неполярный циклогексан, полярный пропиленкарбонат и про-

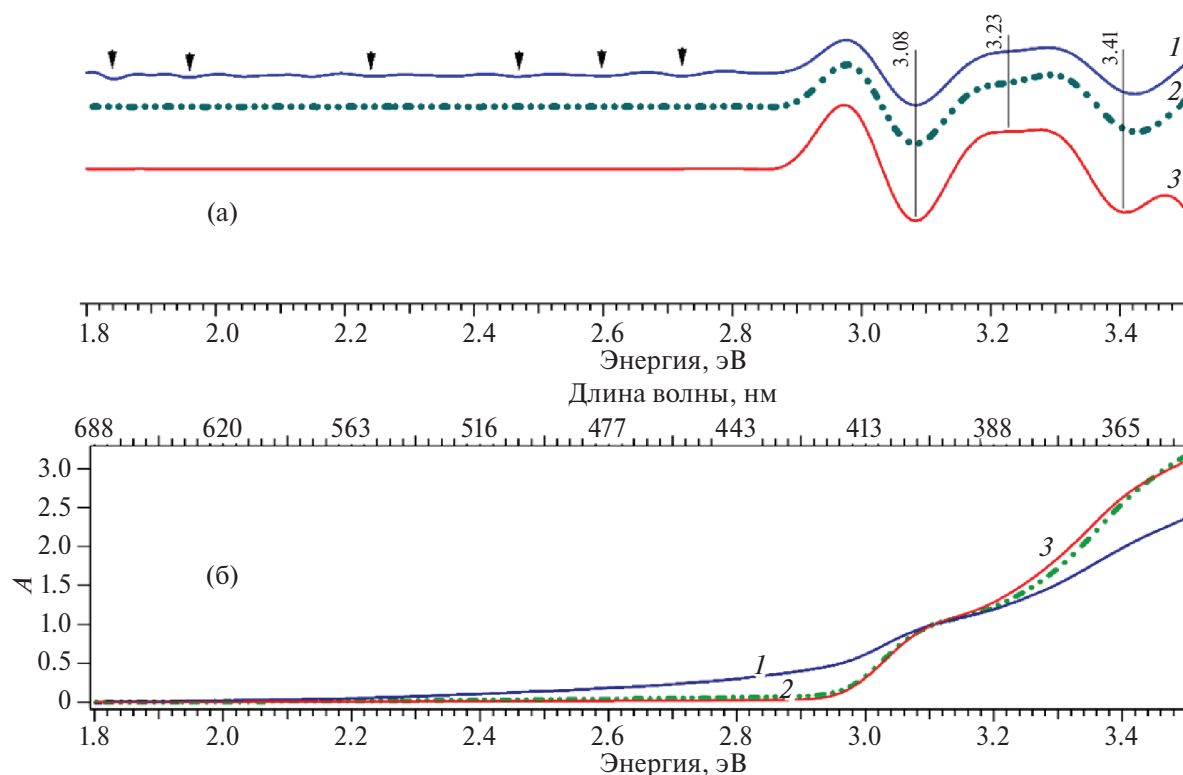


Рис. 1. Спектры поглощения КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$, растворенных в воде 1, пропиленкарбонате 2 и циклогексане 3. (а) Спектры в виде вторых производных, (б) спектры поглощения.

тонный полярный вода растворители. С другой стороны, образцы, растворенные в воде, имеют плечо поглощения при длинах волн более 420 нм (ниже 2.8 эВ). Это плечо, вероятно, связано с поглощением ловушечных состояний. Данное предположение подтверждают спектры поглощения в представлении вторых производных (рис. 1а). Вторая производная спектра поглощения в водных растворах выявляет слабые пики полос поглощения ловушек, которые отмечены стрелками на рис. 1а.

Рисунок 2 показывает спектры люминесценции КТ. КТ, растворенные в циклогексане и пропиленкарбонате, люминесцируют с проявлением нескольких полос в области около 580 нм (2.14 эВ), которые хорошо разделяются в представлении спектра в виде второй производной (рис. 2а). Эта люминесценция соответствует переходу Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$) [8, 22]. Спектры люминесценции $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{Zn}$ в апротонных растворителях — циклогексане и пропиленкарбонате близки. В водных растворах спектры люминесценции несколько отличаются от спектров в апротонных растворителях, но и в воде также наблюдаются близкие к апротонным растворителям полосы люминесценции $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{Zn}$ 1.88, 1.95, 2.04 и 2.07, 2.14 эВ. Различие в спектрах ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ переходов между апротонными и протонными растворителями состоит в распределении по интенсив-

ностям перечисленных полос. Изменения в кристаллической решетке могут приводить к смещению пика люминесценции марганца. В частности, в работе [23] было показано, что обработка КТ ZnS , допированных марганцем, тиолами при высокой температуре может привести к смещению эмиссии марганца в красную область. По аналогии с выводом работы [16] можно предположить, что взаимодействие КТ ZnCdS/ZnS с водой является причиной изменения спектра люминесценции марганца. Также ранее в спектрах ЭПР для данных образцов КТ было показано, что с может распределяться между ядром и поверхностью [16]. Для исследуемого образца характерно положение марганца в ядре и оболочке. Взаимодействие марганца с водой может приводить к наблюдаемым изменениям в интенсивностях пиков ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$. Также в воде наблюдаются дополнительные полосы люминесценции, которые отсутствуют в спектрах апротонных растворителей. Например, полосы в более коротковолновом диапазоне около 517 нм (2.37 эВ) и 480 нм (2.65 эВ), которые лежат вне диапазона переходов марганца. Эти полосы, по-видимому, следует отнести к люминесценции ловушечных состояний ZnCdS/ZnS .

Эволюция дифференциальных спектров поглощения $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ в циклогексане, пропиленкарбонате и воде показана на рис. 3, 4. Диффе-

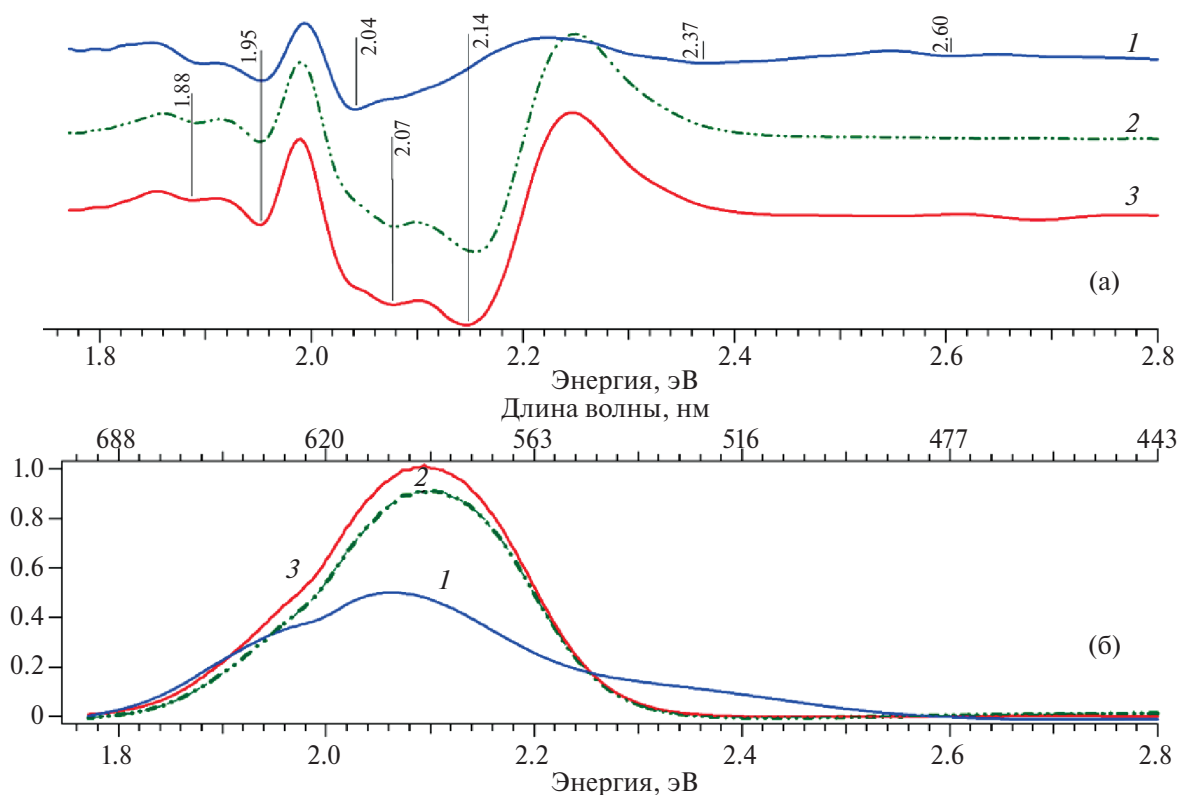


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$, растворенных в воде 1, пропиленкарбонате 2 и циклогексане 3 при возбуждении 360 нм. (а) Спектры люминесценции в виде второй производной, (б) спектры люминесценции.

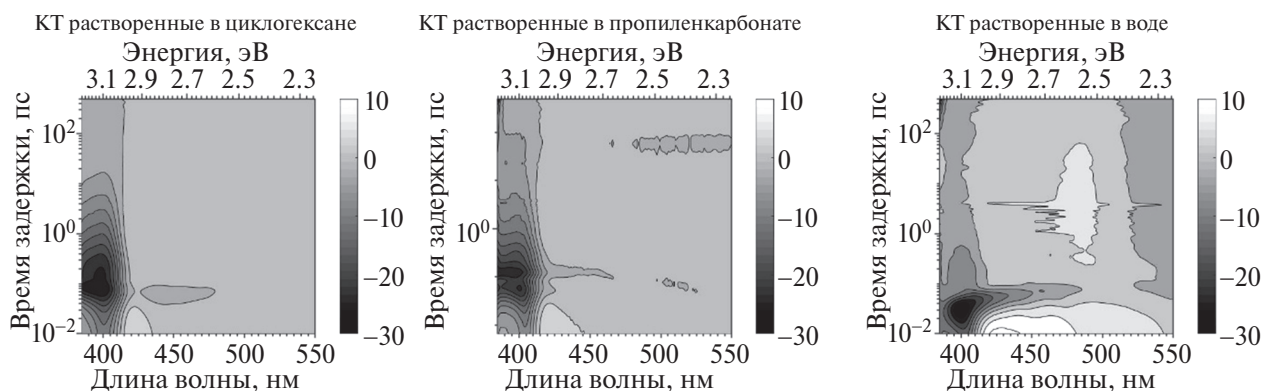


Рис. 3. Дифференциальные спектры $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ после возбуждения импульсом 360 нм (3.44 эВ) для КТ, растворенных в циклогексане, пропиленкарбонате и в воде.

ренциальные спектры определяются как $\Delta A(\lambda, t) = A(\lambda, t) - A(\lambda, t = -)$, где $A(\lambda, t)$ – поглощение образца в момент времени t после импульса возбуждения и $A(\lambda, t = -)$ – поглощение образца до импульса возбуждения (без возбуждения). В дифференциальном спектре можно выделить полосы положительного знака $\Delta A(\lambda, t) > 0$ и отрицательного знака $\Delta A(\lambda, t) < 0$. Полосы $\Delta A(\lambda, t) > 0$ обусловлены поглощением из возбужденных состояний в вышележащие возбужденные состояния (ESA – excited state absorption). Полоса $\Delta A(\lambda, t) < 0$ обусловлена выцветанием полосы

поглощения (BL – bleaching), т.к. происходит обеднение основного состояния после возбуждения, если рассматривать схему оптических переходов КТ в представлении экситонных уровней, или увеличение заселенности возбужденного электронного уровня, если рассматривать схему переходов в представлении электрон-дырочных состояний. Второй причиной возникновения полосы $\Delta A(\lambda, t) < 0$ является стимулированное излучение из возбужденных состояний (SE – stimulated emission). В КТ также можно наблюдать S-образную полосу, в которой два плеча

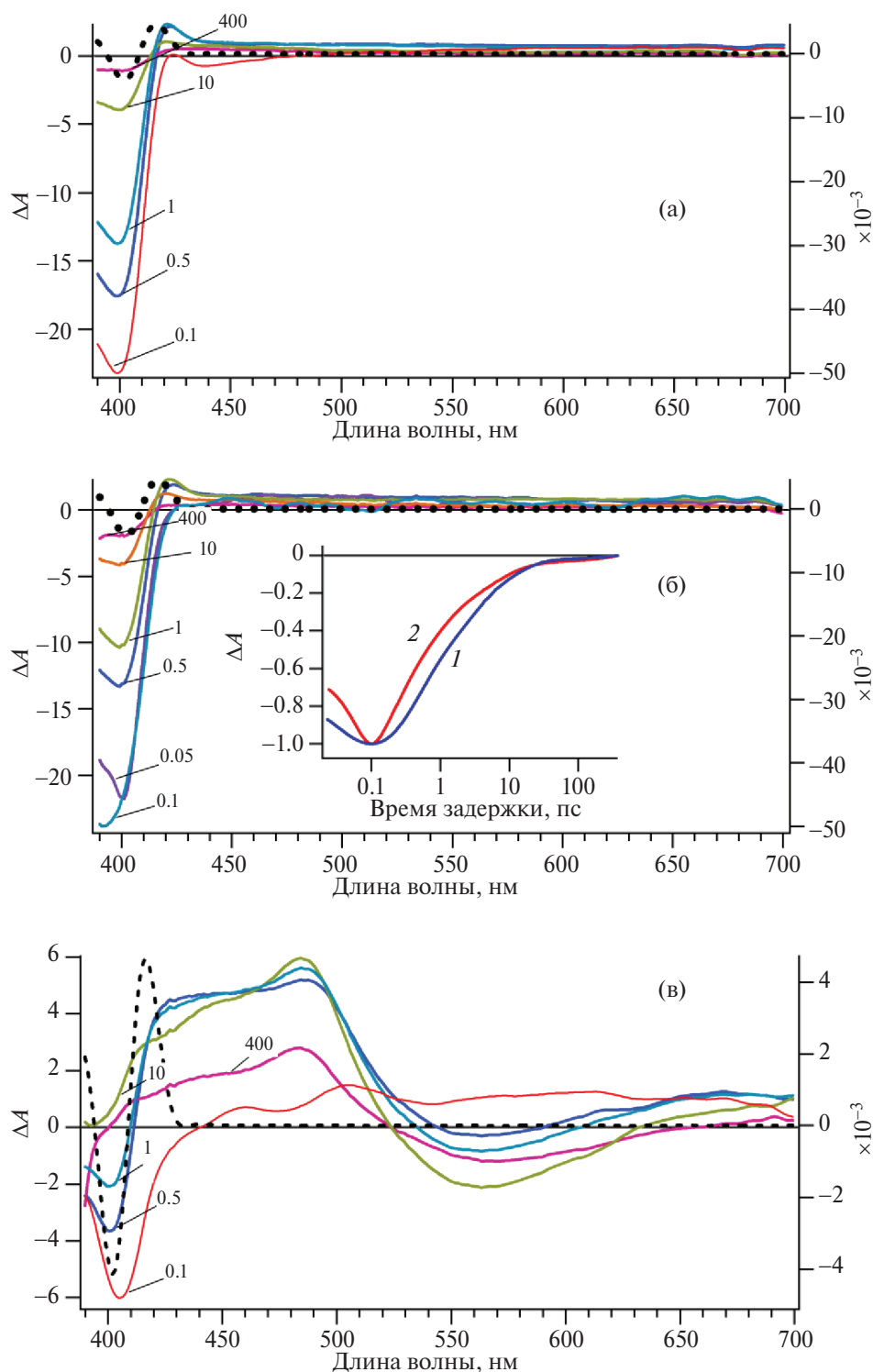


Рис. 4. Спектры переходного поглощения КТ $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$, растворенных в циклогексане (а), пропиленкарбонате (б) и воде (в). На рисунке (б) на вставке показаны кинетики затухания ВЛ1 для КТ, растворенных в циклогексане (линия 1) и в пропиленкарбонате (линия 2). Время задержки спектра в пикосекундах. Штрих пунктиром показан спектр поглощения КТ в виде второй производной.

с противоположными знаками $\Delta A(\lambda, t) < 0$ и $\Delta A(\lambda, t) > 0$ вследствие сдвига Штарка, индуцируемого либо экситон-экситонным взаимодействием, либо полем локализованных зарядов.

Возбуждение импульсом 360 нм (3.44 эВ) соответствует возбуждению третьего и, возможно, за счет перекрывания с широким импульсом возбуждения четвертого экситона в $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$. На рис. 3

представлены контурные карты изменения во времени дифференциальных спектров КТ. Рисунок 3 дает общее представление об эволюции дифференциальных спектров. Из этого представления можно заключить, что в области пика поглощения краевого экситона ~ 400 нм (2.14 эВ) наблюдается пик выцветания BL1, который обусловлен заполнением $1S_e$ электронного уровня КТ [24]. Положение BL1 полосы не зависит от растворителя и соответствует положению полосы поглощения первого экситона в спектрах поглощения. Как видно из этих рисунков, максимальная амплитуда пика BL1 достигается при времени задержки около 100 фс в апротонных растворителях, в воде это время близко к 50 фс. Рост амплитуды пика BL1 обусловлен заполнением $1S_e$ электронного уровня за счет релаксации из вышележащих экситонных состояний третьего и второго экситонных уровней. По мере релаксации вышележащих экситонных состояний для КТ видно появление дополнительного отрицательного сигнала, выцветание $\Delta A < 0$ в области длин волн более 420 до приблизительно 475 нм. Так как эта спектральная область предположительно относится к ловушкам, выцветание связано с заполнением ловушечных состояний и снижением их поглощения и/или люминесценции SE из ловушечных состояний. Особенно сильно выцветание 420–475 нм проявляется в случае воды. Также на рис. 3 в дифференциальных спектрах поглощения можно выявить полосы поглощения, которые связаны с ESA поглощением ловушек и полосой штарковского сдвига. Эти особенности более отчетливо проявляются на рис. 4, где показаны дифференциальные спектры для выбранных времен задержки.

На рис. 4 показан спектр поглощения КТ в виде второй производной. Доминирующая полоса выцветания BL1 по положению соответствуют полосе краевого экситона. Вблизи BL1 с длинноволнового края наблюдается пик поглощения, обусловленный штарковским сдвигом краевого экситона на счет экситон-экситонных взаимодействий и взаимодействий с локализованными зарядами [5]. В апротонных растворителях наблюдается широкая ~ 450 –700 нм и слабая полосы поглощения, которые обычно связывают с ESA поглощением ловушечных состояний. В области 430–450 нм в апротонных растворителях при коротком времени задержки (0.1 пс) можно наблюдать стимулированную эмиссию SE краевого экситона. Так как $1S_e$ -состояние быстро тушится, плюс к этому полоса SE перекрывается с ESA поглощением, то SE-сигнал быстро исчезает в дифференциальных спектрах. Дифференциальные спектры КТ в воде существенно отлича-

ются от спектров в апротонных растворителях. В воде проявляются существенно более интенсивные полосы ESA поглощения в диапазоне длин волн более 450 нм и в диапазоне ~ 530 –600 нм наблюдаются SE-полосы люминесценции, которые следует отнести к ловушечным состояниям, так как ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ спин-запрещенный переход фосфоресценции марганца, близкий по длине волны к данному диапазону, проявляться при данном уровне чувствительности регистрации ΔA не должен. Следует отметить, что ESA поглощение ловушек проявляется на начальных временах задержки, что указывает на то, что ловушечные состояния могут заселяться параллельно с возбуждением экситонов при поглощении света импульса возбуждения.

Из рис. 3, 4 видно, что BL1-полоса тушится в пикосекундной шкале времени, что связано с обеднением заселенности $1S_e$ электронного состояния за счет переноса электрона на марганец и в ловушечные состояния. В воде, когда в КТ появляются дополнительные ловушки, тушение происходит быстрее, чем в апротонных растворителях. Эффект диэлектрической проницаемости на скорость переноса заряда в КТ можно оценить, сравнивая динамику полос в КТ, растворенных в апротонных неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате. Качественно, как видно из рис. 3, 4, затухание BL1-полосы мало различимо. Но это различие можно выявить из анализа кинетической кривой затухания BL1.

На вставке рис. 4в приведены кинетики затухания полосы BL1 в циклогексане и пропиленкарбонате. Отметим рост амплитуды BL1 на отрезке времени 0.05–0.1 пс. Этот рост амплитуды BL1 обусловлен релаксацией вышележащих экситонных состояний с заполнением $1S_e$ -уровня. Как видно из графика, изменение диэлектрической проницаемости среды проявляет небольшой эффект на скорость спада амплитуды BL1 для задержек более 0.1 пс. Кинетика затухания носит мультиэкспоненциальный характер, что типично для коллоидных растворов КТ [6]. Для количественной оценки времен затухания было произведено обратное преобразование Лапласа. Характерные времена затухания BL1 составили 0.52, 7.2 и 51.8 пс для КТ, растворенных в циклогексане, и 0.37, 3.73 и 13.9 пс для КТ, растворенных в пропиленкарбонате. Быстрое затухание полосы BL1, как было показано ранее, связано с быстрым переносом электрона с $1S_e$ на Mn^{2+} , что, по-видимому, является причиной высокого квантового выхода люминесценции марганца в апротонных растворителях [5]. Можно отметить, что если наиболее быстрые времена отличаются в $0.52/0.37 = 1.4$ раза, то самые

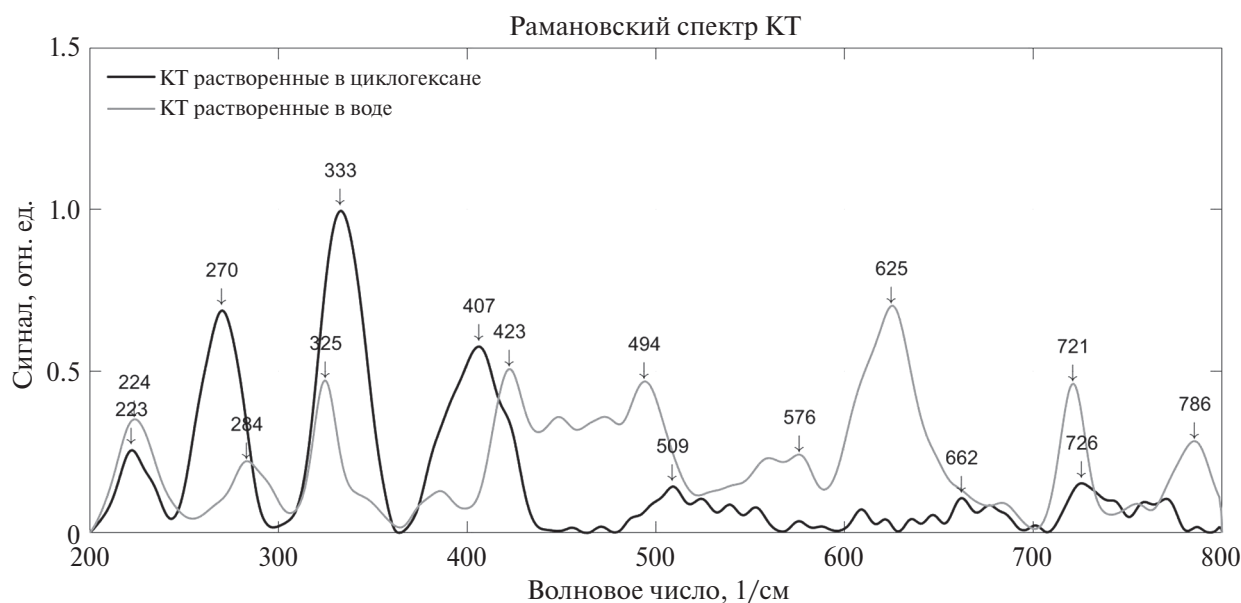


Рис. 5. Усредненные спектры комбинационного рассеяния КТ, растворенных в циклогексане (черные спектр), и КТ, растворенных в воде (серый спектр).

медленные $51.8/13.9 = 3.7$ раза. То есть мы наблюдаем эффект полярности на скорость обеднения заселенности 1Se электронного уровня. Этот эффект должен проявляться как для реакций переноса электрона в ловушки, концентрация которых относительно системы с водой невысока, так и для переноса электрона на Mn^{2+} . Точно разделить оба эти канала не удастся. Однако видно, что в воде (рис. 4), когда ловушек много, скорость затухания BL1 существенно возрастает, по сравнению с апротонными системами. Этот факт позволяет предположить, что конкуренция ловушечных состояний с Mn^{2+} в реакциях переноса электрона обуславливает существенное снижение квантового выхода люминесценции в воде. Это предположение согласуется с предположением работы [25], в которой падение квантового выхода КТ, не допированных марганцем, связывали с ловушечными состояниями КТ в воде.

Были получены спектры рамановского рассеяния для образцов КТ структуры ядро–оболочка ($\text{Mn}:\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnS}$), растворенных в воде и циклогексане (рис. 5). Наиболее интенсивный пик в обоих образцах виден при сдвиге $\sim 330\text{ см}^{-1}$. Данный пик относится к продольному оптическому фонону (1LO) ZnCdS [26–28]. Первый обертоном (2LO) оптического фонона наблюдался для обоих образцов в районе 660 см^{-1} . Заметно, что соотношения интенсивностей 1LO и 2LO в образцах отличаются. Соотношение интенсивностей 2LO и LO сильно связано с силой электрон-фононного взаимодействия в КТ. В циклогексане хорошо видно плечо в районе 340 см^{-1} , вероятно, относящееся к оптическому фо-

нону ZnS оболочки. Полоса 224 см^{-1} принадлежит продольному оптическому фонону поверхности. Полосы 270 и 284 см^{-1} относятся к продольным оптическим фононам (TO). Интенсивные полосы 407 и 423 см^{-1} предположительно могут принадлежать рассеиванию второго порядка, которое состоит из поперечных акустических (TA) и продольных оптических (LO): $\text{LO} + \text{TA}$ фонон [28].

Одним из предполагаемых механизмов влияния воды на КТ может быть гидратирование поверхности КТ ионами OH^- или H^+ . Данный эффект наблюдался в работе [29] на объемном материале ZnS . Было показано, что в зависимости от стехиометрического соотношения ионов S^{2-} и Zn^{2+} на поверхности будут адсорбироваться ионы OH^- и/или H^+ . Несмотря на наличие стабилизатора, в КТ возможен схожий механизм модификации поверхности. Маркером такого процесса может выступать слабая полоса рассеивания в районе 385 см^{-1} , которая соответствует симметричному колебанию $\text{Zn}-\text{O}$ [30]. Кроме того, в воде может происходить процесс окисления сульфида. Результатом этого процесса может быть вымывание SO_4^{2-} с кристалла и образование вакантных Zn^{2+} , на которых дополнительно могут адсорбироваться гидроксиды OH^- . Подтверждением такого процесса является интенсивный пик 625 см^{-1} , соответствующий колебанию SO_4^{2-} .

ВЫВОДЫ

Положение первых трех экситонных полос в спектрах поглощения $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$ очень слабо зависит от растворителя в ряду циклогексан,

пропиленкарбонат, вода. Однако в полярном протонном растворителе в воде в спектрах поглощения наблюдаются полосы ловушечных состояний, присутствующие только в водном растворе.

Спектры люминесценции ионов марганца в $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$ в апротонных растворителях неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате близки по форме. В протонном растворителе в воде наблюдаются те же спектральные полосы перехода марганца, что и в апротонных растворителях, но отношение интенсивностей полос в протонном и в протонных растворителях существенно отличается. Также в водном растворе проявляются полосы люминесценции ловушечных состояний.

Наблюдается существенное различие дифференциальных спектров $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}_{0.48}\text{Cd}_{0.52}\text{S}/\text{ZnS}$ в апротонных и протонном растворителях после возбуждения фемтосекундным импульсом 360 нм в области поглощения ловушек. В водных растворах наблюдаются интенсивные полосы ESA поглощения и SE люминесценции ловушек.

В водных растворах затухание полосы выплывания BL1 происходит существенно быстрее, чем в протонных растворителях. По-видимому, это ускорение затухания BL1 связано с переходами с электронных уровней на уровни ловушек. Конкуренция переходов на ловушки и Mn^{2+} , по-видимому, является причиной снижения квантового выхода люминесценции марганца в воде по сравнению с апротонными растворителями.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке госзадания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 17.01.2024 № 075-03-2024-117.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamat P.V. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2008. V. 112. № 48. P. 18737–18753.
2. Sun P. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 458. P. 141399.
3. Rtimi S., Kiwi J., Nadtochenko V. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2021. V. 34. P. 100731.
4. Martynenko I.V. et al. // J. Mater. Chem. B. Royal Soc. Chem. 2017. V. 5. № 33. P. 6701–6727.
5. Cherepanov D. et al. // Nanomaterials. MDPI. 2021. V. 11. № 11. P. 3007.
6. Nadtochenko V. et al. // Chem. Phys. Lett. North-Holland. 2020. V. 743. P. 137160.
7. Pandey A., Sarma D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. № 23. P. 1331–1339.
8. Wang C.W., Orrison C., Son D.H. // Bull. Korean Chem. Soc. 2022. V. 43. № 4. P. 492–500.
9. Yu W.W. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2006. V. 348. № 3. P. 781–786.
10. Spirin M.G., Brichkin S.B., Razumov V.F. // High Energy Chem. 2015. V. 49. № 6. P. 426–432.
11. Cui S.C. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2010. V. 114. № 2. P. 1217–1225.
12. Gostev F.E. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 508–509.
13. Gostev F.E. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 492–497.
14. du Fossé I. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2021. V. 125. № 43. P. 23968–23975.
15. Moon H. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 34. P. 1804294.
16. Nadtochenko V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2022. V. 429. P. 113946.
17. Archer D.G., Wang P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. № 2. P. 371–411.
18. Simeral L., Amey R.L. // J. Phys. Chem. Am. Chem. Soc. 1970. V. 74. № 7. P. 1443–1446.
19. Barthel J., Feuerlein F. // J. Sol. Chem. 1984. V. 13. № 6. P. 393–417.
20. Hassan G.E. et al. // Opt. Mater. (Amst). North-Holland. 1996. V. 5. № 4. P. 327–332.
21. Kabachii Y.A. et al. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 3. P. 315–318.
22. Pradeep K.R., Viswanatha R. // APL Mater. 2020. V. 8. № 2. P. 20901.
23. Pradhan N., Peng X. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 11. P. 3339–3347.
24. Klimov V.I. et al. // Phys. Rev. B. Am. Phys. Soc. 1999. V. 60. № 19. P. 13740.
25. Pechstedt K. et al. // J. Phys. Chem. C. Am. Chem. Soc. 2010. V. 114. № 28. P. 12069–12077.
26. Sethi R. et al. // Chem. Phys. Lett. North-Holland. 2010. V. 495. № 1–3. P. 63–68.
27. de Jesus J.P.A., Jimenez M.Z., La Porta F. de A. // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 188. P. 110147.
28. Osman M.A., Abd-Elrahim A.G., Othman A.A. // J. Alloys Comp. 2017. V. 722. P. 344–357.
29. Wang M. et al. // Chem. Cent. J. Bio. Med Central. 2011. V. 5. № 1. P. 1–10.
30. Wang M. et al. // RSC Adv. Royal Soc. Chem. 2015. V. 5. № 106. P. 87496–87503.

EFFECT OF SOLVENTS ON OPTICAL PROPERTIES AND DYNAMICS OF EXCITON STATES IN QUANTUM DOTS CdZnS/ZnS DOPED WITH Mn²⁺

**A. A. Vasin^{a, b, *}, A. L. Dobryakov^{a, b}, A. N. Kostrov^{a, b}, E. E. Koroznikova^a, F. E. Gostev^{a, b},
I. V. Shelaev^{a, b}, O. Yu. Antonova^b, S. Yu. Kochev^c, V. A. Nadtochenko^{a, b}**

^a*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

^b*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the RAS, Moscow, Russia*

^c*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russia*

**E-mail: a2vasin@yandex.ru*

The dynamics of differential absorption spectra of Mn²⁺:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS quantum dots (QDs) after excitation with a femtosecond (fs) pulse of 360 nm in aprotic nonpolar cyclohexane and polar propylene carbonate solvents in comparison with the protic polar solvent water has been studied by femtosecond laser spectroscopy method. The absorption and luminescence spectra of QDs in water revealed bands related to trapped states. The fading band related to the edge exciton of QD attenuates significantly faster in water than in aprotic solvents, which suggests rapid electron transfer from the 1Se level to trap states in competition with electron transfer to manganese. Apparently, the competition of these processes is the reason for the decrease in the quantum yield of manganese luminescence in Mn²⁺:Zn_{0.48}Cd_{0.52}S/ZnS when passing from aprotic solvents to water.

Keywords: femtosecond laser spectroscopy, quantum dots, multi-exciton relaxation, hot excitons, stochastic kinetics

УДК 535.37 + 544.522.123

ТУШЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ГАДОЛИНИЯ(III) В ЖИДКОМ АММИАКЕ

© 2025 г. А. М. Абдрахманов^{1,*}, Г. Л. Шарипов¹, Б. М. Гареев¹, Л. Р. Якшембетова¹¹Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*E-mail: abdr-73@ya.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Рассмотрено влияние сольватированного электрона на фотолюминесценцию хлорида гадолиния(III) в жидком аммиаке при 293 К и давлении 8.8 атм. Растворимость кристаллогидрата GdCl_3 в аммиаке составляет 5×10^{-4} моль/л. Спектр люминесценции сольватированного иона Gd^{3+} в этом растворе совпадает со спектром люминесценции гидратированного иона Gd^{3+} в аналогичном водном растворе при атмосферном давлении. Время жизни τ в возбужденном состоянии ($^6\text{P}_{7/2}$) иона гадолиния(III) больше в аммиаке (2.6 мс), чем в воде (2.0 мс). Люминесценция (Gd^{3+})* в аммиаке тушится сольватированным электроном (e_s^-), образующимся при растворении металлического лития. В этих условиях раствор Gd^{3+} и e_s^- неустойчивы, образуются осадки, и происходит непрерывное изменение концентраций компонентов, участвующих в реакции тушения $(\text{Gd}^{3+})^* + e_s^- \rightarrow \text{Gd}^{2+}$. Из-за этого интенсивность фотолюминесценции иона гадолиния неприменима для оценки эффективности тушения сольватированным электроном. Линейная зависимость эффективности тушения $(\tau_0 - \tau)/\tau$ от концентрации тушителя была получена путем измерения τ иона гадолиния при переменной концентрации e_s^- , которую определяли по оптической плотности раствора при 1400 нм в полосе его поглощения. Найденная по данной зависимости бимолекулярная константа скорости для предполагаемой реакции тушения составила $k = (5.3 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: сольватированный электрон, ионы гадолиний(III), тушение люминесценции, жидкий аммиак

DOI: 10.31857/S0023119325010023 EDN: SQNKIE

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества реакций сольватированного электрона (e_s^-) как сильного восстановителя (для гидратированного электрона потенциал $E_{\text{ок}}$ равен -2.9 В [1]) особый интерес представляют реакции, при которых исходный реагент в электронно-возбужденном состоянии, восстанавливаемый e_s^- , образует продукт в невозбужденном состоянии, не способный к излучению света. Проще говоря, это реакции тушения сольватированным электроном люминесценции. Данные реакции мало изучены. Впервые о наличии тушения радиолюминесценции (РЛ) Tb^{3+} в водных растворах гидратированным (т.е. сольватированным в воде) электроном (e_{aq}^-) было сообщено в 1979 г. [2]. Вывод о тушении (Tb^{3+})* был сделан из анализа действия на РЛ иона лантанида акцепторов электрона, присутствие которых в растворе заметно увеличивало интенсивность радиолюминесценции [2, 3]. Причем эффект активации нелинейно усиливался с ростом концентрации акцепторов, достигая насыщения при их концентрациях порядка 0.3–0.5 моль/л. Активация РЛ была

объяснена наличием реакций захвата акцепторами e_{aq}^- , конкурентных и подавляющих реакцию тушения (1):



Как известно, в водных растворах ионы (Tb^{3+})* и гидратированные электроны генерируются совместно при прямом действии ионизирующих излучений на молекулы воды и ионы Tb^{3+} с достаточно большой локальной концентрацией в треках действующих частиц [3]. Этот фактор, а также наличие достаточно больших величин констант скорости реакций e_{aq}^- с реагентами, которые можно отнести к акцепторам электрона (в этом смысле (Tb^{3+})* также акцептор), и определяют эффективность реакции тушения (1). Однако действие данного, называемого также специфическим, тушения РЛ быстро ослабевает по мере диффузионного разложения треков ионизирующих частиц [4–6].

В дальнейшем аналогичный эффект активации свечения Tb^{3+} акцепторами e_{aq}^- был найден при однопузырьковом сонолизе водных растворов, что

позволило утверждать о наличии данной реакции тушения и в случае однопузырьковой сонолюминесценции (СЛ) Tb^{3+} [7]. Недавно аналогичное подтверждение существования реакций тушения люминесценции гидратированным электроном было получено и для случаев радиационного и соновозбуждения люминесценции ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} [8].

Приведенные сведения о реакциях специфического тушения РЛ и СЛ возбужденных ионов лантанидов гидратированным электроном получены только на основании косвенных данных об активации этой люминесценции в присутствии акцепторов электронов. Поэтому возникла необходимость прямого экспериментального наблюдения тушения фотолюминесценции (ФЛ) иона лантанида напрямую регистрируемым в растворе сольватированным электроном и оценки его реакционной способности (получения бимолекулярной константы скорости этой реакции восстановления иона лантанида). Недавно эта задача была решена для случая иона тербия(III) [9]. Настоящая работа посвящена проверке наличия тушения сольватированным электроном ФЛ иона Gd^{3+} и вывода работы [8] о меньшей эффективности специфического тушения РЛ и СЛ этого иона по сравнению с эффективностью данного тушения в случае Tb^{3+} . Изучение тушения ФЛ иона гадолиния(III) проведено, как и в работе [9], для растворов в жидком аммиаке, так как в этой жидкости легко получать (растворением щелочных металлов) и контролировать спектрофотометрически концентрацию сольватированного электрона [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки растворов соли лантанида в аммиаке описана в работе [9]. Сжиженный аммиак (99.9%) выдерживали над металлическим натрием несколько часов, а затем перегоняли также над натрием в токе аргона. Соль $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Lanhit LTD) и металлический литий (чистота 99.9%) использовали без дополнительной очистки. Растворы хлорида гадолиния в аммиаке готовили при перемешивании на магнитной мешалке в сосудах с термоизолирующей рубашкой в атмосфере аргона. Окончательный объем раствора корректировали непосредственно перед использованием добавлением свежеперегнанного аммиака. Полученные растворы заливали в цилиндрические кварцевые пробирки с плоским дном и открытым верхом, плотно закрывающиеся путем зажатия между двух металлических пластин (верхняя пластина с силиконовой пробкой-прокладкой), стянутых винтами. В пробирки после заливки растворов хлорида тербия

($V = 15$ мл) также помещались небольшие полиэтиленовые контейнеры, снабженные магнитом, и с навеской 0.6–0.8 мг металлического лития. После этого пробирки герметично закрывались. Контейнер с литием удерживался над раствором на внутренней стенке пробирки с помощью наружного магнита. В течение 10–15 мин в пробирках устанавливалась комнатная температура растворов, давление в них при этом поднималось до 8–9 бар [11], и раствор оставался в жидком состоянии. Затем погружением контейнера в раствор под воздействием наружного магнита добивались растворения лития в аммиаке с образованием в нем e_s^- . Данный процесс фиксировался по появлению характерной для e_s^- синей окраски раствора возле контейнера, которая после перемешивания раствора легкими встряхиваниями пробирки равномерно распределялась по объему, становясь при этом менее интенсивной. Наличие e_s^- в растворе и определение его концентрации проводили далее по измерениям оптической плотности или пропускания раствора при $\lambda = 1400$ нм, на которой собственное поглощение света аммиаком минимально, вычислив из опубликованных данных по форме полосы и коэффициентов экстинкции при разных длинах волн [12, 13] значение $\varepsilon_{1400} = 2.65 \times 10^4$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$. Измерив пропускание света на этой длине волны пробой аммиака в пробирке до и после погружения Li, можно определить концентрацию e_s^- (эта процедура многократно повторялась для получения воспроизводимых достоверных данных). ИК-спектрометром служил сканирующий монохроматор МДР-206 с дифракционной решеткой 600 линий на область 350–1600 нм и блоком детектирования с германиевым фотодиодом (ООО “Ломо фотоника”). Спектры ФЛ иона Gd^{3+} в растворах хлорида гадолиния в аммиаке при отсутствии и при наличии e_s^- , а также измерение времени жизни возбужденных состояний при импульсном фотовозбуждении осуществляли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 Horiba JY.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что растворимость $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в аммиаке составляет $\sim 5 \times 10^{-4}$ моль/л. На рис. 1 представлены спектры ФЛ таких растворов хлорида гадолиния в жидком аммиаке, зарегистрированные при комнатной температуре с разрешением 5 нм. В спектре ФЛ гадолиния(III) (рис. 1), как и для раствора в воде, наблюдается интенсивная ультрафиолетовая линия с максимумом 311 нм, соответствующая переходу $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} [14, 15]. Ли-

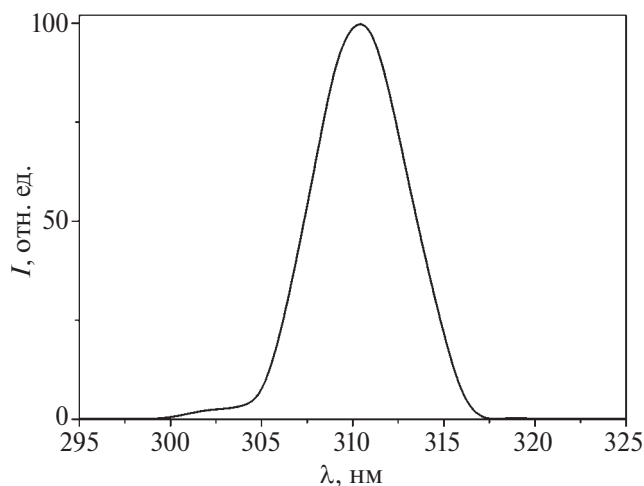


Рис. 1. Спектры ФЛ растворов GdCl_3 в воде и аммиаке при температуре 293 К ($\lambda_{\text{ex}} = 276$ нм, $\Delta\lambda = 5$ нм).

ния, соответствующая переходу ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ (306 нм), при условиях эксперимента не разрешается. Наблюдаемое время жизни гадолиния(III) в воде 2000–2300 мкс, квантовый выход – 17.5% [14, 15]. Значения времени жизни τ возбужденного ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ состояния иона гадолиния при 293 К в аммиаке $\tau = 2.6 \pm 0.1$ мс. Растворы кристаллогидрата хлорида гадолиния в жидком аммиаке не стабильны, примерно через 60 мин становится заметным выпадение соли в осадок, что, вероятно, связано с образованием нерастворимого гидроксида гадолиния вследствие медленной реакции аммиака с водой [16].

Погружение контейнера с литием в жидкий аммиак или в раствор в нем хлорида гадолиния ведет к окрашиванию раствора, что свидетельствует об образовании в аммиаке сольватированного электрона [17]. Окраска довольно быстро исчезает, так как e_s^- не стабилен в растворе и расходуется, по всей видимости, в результате его реакций с примесями адсорбированных на стенках пробирки молекул воды, кислорода и других газов, ионов металлов, органических молекул, в том числе с примесями, вносимыми в раствор контейнером и навеской щелочного металла, а также с навеской хлорида гадолиния. По данным работы [18], минимизировать действие всех этих реакций и получить достаточно стабильный раствор e_s^- (константа скорости взаимодействия e_s^- с самим аммиаком очень мала $k_{\text{аммиак}} < 10^{-17}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [16]) можно только после специальной подготовки емкости для хранения раствора, а именно после многократной прокалки при 400 К и вакуумирования. Мы не могли создать такие условия, тем более учитывая неизбежность присутствия в растворе ионов гадолиния(III), хлора, молекул воды ($k_{\text{вода}} = 0.16$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [16]), вносимых

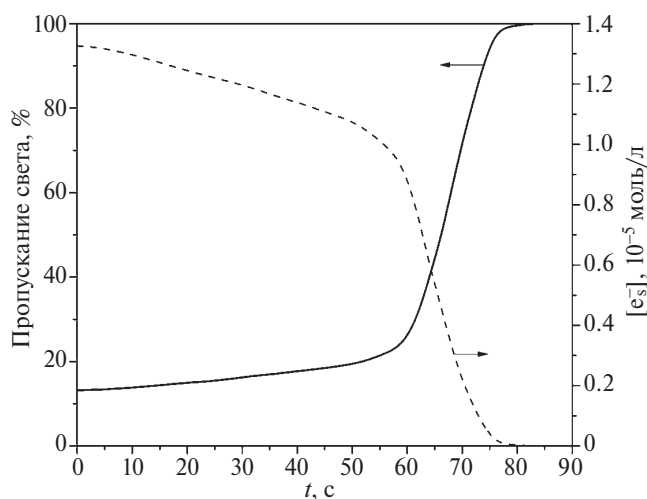


Рис. 2. Зависимость пропускания света на длине волны 1400 нм раствора GdCl_3 в жидком аммиаке от времени после кратковременного погружения в него металлического Li, и рассчитанная по этой зависимости кривая изменения концентрации сольватированного электрона в растворе.

при растворении с кристаллогидратом хлорида гадолиния. Поэтому изучение тушения ФЛ иона Gd^{3+} проводили в описанных условиях непрерывного изменения концентрации тушителя e_s^- . Контроль над изменением этой концентрации осуществляли по измерениям поглощения света e_s^- в ИК-области. Для исследования влияния сольватированного электрона на ФЛ ионов Gd^{3+} проведены две серии экспериментов.

В первой измеряли пропускание света при 1400 нм растворами хлорида гадолиния в аммиаке, регистрируемое после погружения Li. Данная кинетика и рассчитанная по ней кривая убыли концентрации e_s^- представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, сольватированный электрон в описанных условиях эксперимента расходуется в течение ~80 с.

Регистрация тушения интенсивности ФЛ иона гадолиния(III) в зависимости от концентрации сольватированного электрона осложняется, во-первых, поглощением возбуждающего света и люминесценции гадолиния(III) сольватированным электроном. Во-вторых, на снижение интенсивности ФЛ, не связанное с наличием тушения при восстановлении возбужденного иона гадолиния e_s^- , оказывает действие также выпадение первично растворенного соединения гадолиния в осадок (осадкообразование усиливается после добавления Li), быстро уводящее эмиттер из зоны воздействия возбуждающего излучения. Причины осадкообразования и влияние этого явления на измеряемую интен-

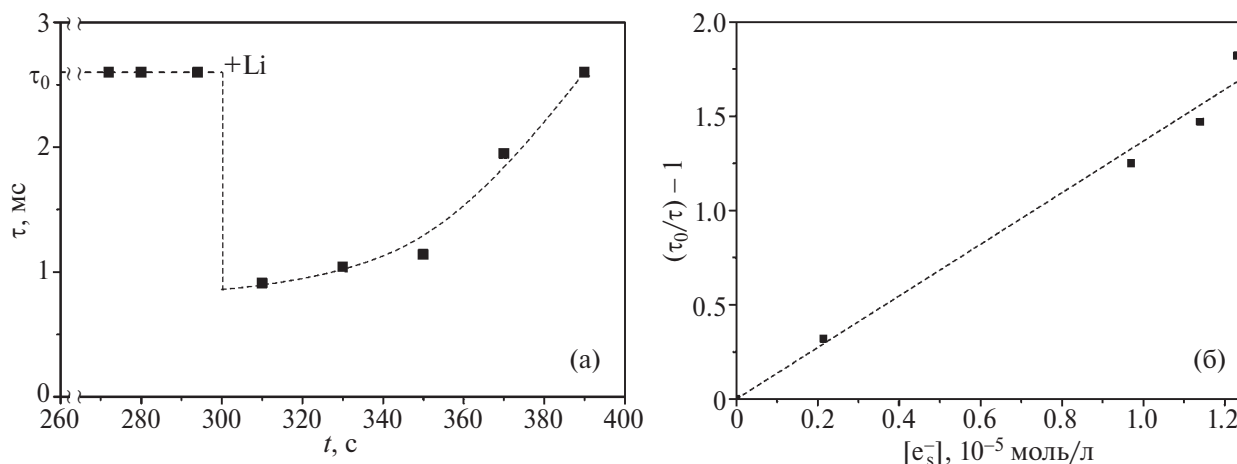


Рис. 3. Зависимость времени жизни возбужденного иона гадолиния(III) на длине волны 310 нм в жидком аммиаке от времени после кратковременного погружения в раствор металлического лития (а), ее линейная анаморфоза в координатах уравнения Штерна–Фольмера (б), $[GdCl_3] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{ex} = 276$ нм).

сивность ФЛ и эффективность ее тушения, аналогичные данным процессам для растворов Tb^{3+} в аммиаке, подробно рассмотрены в работе [9] и в настоящей работе не обсуждаются.

Оценить константу скорости аналогичной реакции (1) реакции тушения (2):



нам удалось, как и в работе [9], во второй серии экспериментов по измерению времени жизни возбужденных ионов гадолиния(III) τ при разных концентрациях e_s^- . На рис. 3а представлена зависимость τ от времени после погружения в раствор лития. Время измерения τ для каждой представленной точки составляло 18–22 с. Измеренное время жизни возбужденных ионов не зависит от концентрации гадолиния и других факторов, влияющих на интенсивность его люминесценции. Сокращение τ при увеличении концентрации тушителя связано непосредственно с динамическим тушением [19], которое может быть оценено из уравнения Штерна–Фольмера для значений τ :

$$(\tau_0 / \tau) - 1 = K_{Ш} \cdot [e_s^-], \quad (3)$$

где τ_0 , τ — излучательное время жизни эмиттера в отсутствие и при текущей концентрации тушителя e_s^- соответственно, $K_{Ш}$ — константа Штерна–Фольмера, которая при наличии динамического тушения определяется обычно как $K_{Ш} = k_{бим} \cdot \tau_0$. В последнем выражении $k_{бим}$ представляет собой константу скорости бимолекулярной реакции возбужденного эмиттера с тушителем, а τ_0 — значение времени жизни эмиттера при отсутствии тушителя.

Полученная экспериментально зависимость значений τ от концентрации сольватированного элект-

рона в координатах Штерна–Фольмера представлена на рис. 3б. Вычисленные по полученной зависимости константа Штерна–Фольмера и $k_{бим}$ имеют значения 1.37×10^5 л·моль $^{-1}$ и 5.3×10^7 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ соответственно.

Таким образом, получено достаточно высокое значение для $k_{бим}$, что связано, вероятно, с большой движущей силой для реакции (2), т.е. достаточно большим отрицательным значением ее свободной энергии Гиббса ΔG^0 (высокой экзотермичностью). Оценить ΔG^0 можно по модифицированному уравнению Веллера (4) [20] для реакции возбужденного акцептора электрона А с донором электрона D:

$$\Delta G^0(\text{эВ}) = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-) - e^2/\epsilon r - E_A^*, \quad (4)$$

где $E^0(D^+/D)$ и $E^0(A/A^-)$ — стандартные потенциалы окисления донора и восстановления акцептора электрона соответственно, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, r — расстояние между донором и акцептором электрона в ионной паре, E_A^* — энергия возбужденного состояния акцептора. Не зная точно все требуемые при расчете величины для растворов в жидком аммиаке, мы воспользовались для грубой оценки ΔG^0 реакции (2) данными по потенциалам окисления e_s^- (–2.9 В) и восстановления Gd^{3+} (–3.9 В) в воде [1], а также величиной $E_{Gd(III)}^* = 4.1$ эВ [21], опустив третий член в уравнении (6), учитывающий энергию реорганизации среды и не превышающий обычно 0.1–0.2 эВ [20]. В результате получена оценка $\Delta G^0 = -3.1$ эВ. Заметим, что эта высокая экзотермичность реакции (2) связана именно с участием в ней возбужденного акцептора электрона. Для невозбужденного Gd^{3+} реакция переноса электрона становится существенно эндотермической,

$\Delta G^0 = 1.0$ эВ, и восстановление его практически не происходит.

Отметим, что несмотря на более высокую экзотермичность реакции (2), чем для реакции (1) (-1.74 эВ [9]) константа скорости для реакции (2) оказалась заметно меньше, чем в случае реакции (1) (3.2×10^8 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [9]). При наличии найденной ранее [8], меньшей степени тушения гидратированным электроном РЛ и СЛ иона гадолиния(III), чем для иона тербия(III), такое соотношение констант скоростей реакций тушения для этих ионов действительно должно иметь место. Само же по себе отсутствие простой пропорциональности между константой k и величиной ΔG^0 для реакций тушения, вероятней всего, связано с особой зависимостью между этими параметрами, установленной в теории Маркуса для реакций переноса электрона, каковыми являются реакции тушения [22]. По-видимому, константа скорости для реакции (1) находится на том участке этой, обратно-параболической, зависимости, где значения k , как обычно, растут при увеличении ΔG^0 по абсолютной величине, а константа скорости для реакции (2) — на инверсном участке, где значения k после прохождения максимума, соответствующего безактивационной реакции, наоборот, парадоксальным образом уменьшаются при дальнейшем росте $|\Delta G^0|$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что фотолюминесценция электронно-возбужденного гадолиния(III) в аммиаке при 311 нм тушится сольватированным электроном (e_s^-), образующимся при растворении металлического лития. В этих условиях раствор Gd^{3+} и e_s^- неустойчивы, образуются осадки, и происходит непрерывное изменение концентраций компонентов, участвующих в реакции тушения ($Gd^{3+} + e_s^- \rightarrow Gd^{2+}$). Линейная зависимость эффективности тушения $(\tau_0 - \tau)/\tau$ от концентрации тушителя была получена путем измерения τ иона гадолиния(III) при переменной концентрации e_s^- , которую определяли по оптической плотности раствора при 1400 нм в полосе его поглощения. Найденная по данной зависимости бимолекулярная константа скорости для предполагаемой реакции тушения составила $k = (5.3 \pm 0.3) \cdot 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Меньшая величина этой константы, чем ранее найденная константа скорости для аналогичной реакции тушения e_s^- фотолюминесценции тербия(III), подтверждает ранее найденную меньшую эффективность специфического тушения e_{aq}^- радио- и сонолюминесценции гадолиния(III) по сравнению с

аналогичным тушением радио- и сонолюминесценции тербия(III).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00112, <https://rscf.ru/project/23-23-00112/>, на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
2. Шарипов Г.Л., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254. <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
3. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
4. Kilin S.F., Rozman I.M. // Opt. Spektrosk. 1963. V. 15. № 4. P. 494.
5. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 582. P. 1678. <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
6. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Yakshembetova L.R. // High Energy Chemistry. 2024. V. 58. № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1134/S0018143924020103>
7. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. V. 402. P. 112800. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112800>
8. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р. // Известия УНЦ РАН. 2021. № 4. С. 23. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
9. Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L., Gareev B.M., Yakshembetova L.R. // Journal of Luminescence. 2024. V. 273. 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120694>
10. Thompson J.C. Electrons in Liquid Ammonia. Oxford: Clarendon, 1976, 297 p.
11. The Engineering ToolBox (2003). Ammonia – Vapour Pressure at Gas-Liquid Equilibrium. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-pressure-temperature-d_361.html [Accessed 10.07.2024].
12. Farhataziz, Perkey L.M., Hentz R.R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4383. <https://doi.org/10.1063/1.1680915>
13. Хайкин Г.И., Жигунов В.А., Шорников В.В. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 4. С. 314.
14. Кондратьева Е.В. // Опт. и спектр. 1958. Т. 5. С. 214.

15. Кондратьева Е.В., Лазеева Г.С. // Опт. и спектр. 1960. Т. 8. С. 132.
16. Telser Th., Schindewolf U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 488.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880514>
17. Burow D.F., Lagowski J.J. Spectroscopy of Dilute Metal-Deuteroammonia Solutions // In Solvated Electron; Hart, E.; Advances in Chemistry; ACS: DC, 1965. P. 125–137.
<https://doi.org/10.1021/ba-1965-0050.ch010>
18. Warshawsky I. // J. Inorg. NucI. Chem. 1963. V. 25. № 5. P. 601.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80247-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80247-X)
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science & Business Media: Science, 2007, 954 p.
20. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401.
<https://doi.org/10.1021/CR00072A005>
21. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
22. Piechota E.J., Meyer G.J. // J. Chem. Educ. 2019. V. 96. № 11. P. 2450.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00489>

QUENCHING OF GADOLINIUM(III) ION PHOTOLUMINESCENCE IN LIQUID AMMONIA BY SOLVATED ELECTRON

A. M. Abdrakhmanov^{a, *}, G. L. Sharipov^a B. M. Gareev^a, L. R. Yakshembetova^a

^a*Institute of Petroleum Chemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

*E-mail: abdr-73@ya.ru

The effect of a solvated electron on the gadolinium(III) chloride photoluminescence in liquid ammonia at 293 K and a pressure of 8.8 atm is considered. The solubility of GdCl₃ crystalline hydrate in ammonia is 5×10^{-4} M. The solvated Gd³⁺ ion luminescence spectrum in this solution coincides with the hydrated Gd³⁺ ion luminescence spectrum in a similar aqueous solution at atmospheric pressure. The lifetime τ in the excited state (⁶P_{7/2}) of the gadolinium(III) ion is longer in ammonia (2.6 ms) than in water (2.0 ms). Luminescence of (Gd³⁺)^{*} in ammonia is quenched by a solvated electron (e_s⁻) formed during the dissolution of lithium metal. Under these conditions, the Gd³⁺ and e_s⁻ solution is unstable, precipitates are formed, and there is a continuous change in the concentrations of the components involved in the quenching reaction (Gd³⁺)^{*} + e_s⁻ → Gd²⁺. Because of this, the gadolinium ion photoluminescence intensity is not applicable to assessing the quenching efficiency by a solvated electron. The quenching efficiency $(\tau_0 - \tau)/\tau$ linear dependence on the quencher concentration was obtained by measuring the gadolinium ion τ at a variable concentration e_s⁻, which was determined from the solution optical density at 1400 nm in its absorption band. The bimolecular rate constant for the proposed quenching reaction, found from this dependence, was $k = (5.3 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords: solvated electron, gadolinium(III) ions, luminescence quenching, liquid ammonia

УДК 541.14:544.522.12

ТУШЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ НАФТАЛИН– β -ЦИКЛОДЕКСТРИН–ЦИКЛОГЕКСАН КИСЛОРОДОМ

© 2025 г. Д. Е. Махров^{1, 2}, Д. С. Ионов^{1, *}, И. В. Ионова¹, М. В. Алфимов^{1, 2}

¹НИИ “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,
отделение Центр фотохимии, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Изучен процесс тушения долгоживущей фосфоресценции тройных комплексов нафталин– β -циклодекстрин–циклогексан, локализованных в матрице двойных комплексов β -циклодекстрин–циклогексан, в водной суспензии кристаллогидратов и порошке, образующемся в результате высыхания кристаллогидратов. В суспензии кинетики фосфоресценции моноэкспоненциальны, а тушение происходит динамически, бимолекулярная константа тушения составляет $k_q = 0.87 \times 10^5 \text{ с}^{-1} \text{ М}^{-1}$. В порошке кинетики фосфоресценции не моноэкспоненциальны, что обусловлено, по-видимому, различной структурой окружения молекул нафталина. Неоднородность окружения выражается в наличии распределения констант скорости безызлучательных процессов и уменьшении доступности молекул нафталина для взаимодействия с кислородом.

Ключевые слова: фосфоресценция, нафталин, комплексы включения, β -циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0023119325010036 **EDN:** SPVWBC

ВВЕДЕНИЕ

Многие сферы человеческой деятельности, включая контроль физиологических процессов, химических реакции, (био)технологических процессов, защиту от коррозии, хранение продуктов, получение полупроводников, аэрокосмические исследования, контроль безопасности и др., требуют непрерывного мониторинга содержания кислорода. В последние годы для количественного определения O_2 стали активно использоваться оптические датчики. Технология оптических датчиков позволяет создавать миниатюрные энергоэффективные приборы, которые могут работать непрерывно, иметь малое время отклика и показывать высокую чувствительность [1].

Одним из подходов при оптическом детектировании O_2 является тушение триплетных возбужденных состояний молекулярным кислородом. Для оптического обнаружения O_2 в основном используются фосфоресцирующие комплексы переходных металлов, такие как полипиридиловые комплексы Ru(II) и порфирины Pt(II) [2, 3]. Однако все больший интерес вызывают безметалловые органические люминофоры, обладающие долгоживущей фосфоресценцией при комнатной температуре и имеющие ряд преимуществ: простота синтеза, низкая токсичность и стоимость, хорошая технологичность [4, 5]. Длительное время жизни фосфоресценции таких

материалов позволяет реализовать подход для создания датчика, в основе которого лежит измерение времени жизни люминесценции. Такие датчики наиболее устойчивы к влиянию внешних факторов: дрейфа интенсивности источника, чувствительности фотоприемника и др.

Перспективной системой при создании новых сенсорных материалов для детектирования кислорода являются супрамолекулярные комплексы включения циклодекстрина с ароматами, обладающие фосфоресценцией при комнатной температуре (ФКТ) [6]. При образовании комплексов происходит встраивание молекулы “гостя” (ароматического углеводорода) в гидрофобную полость “хозяина” (циклодекстрина), что проявляется в изменении фотофизических свойств молекулы “гостя”: квантового выхода, наблюдается сдвиг и/или изменение формы спектров, появление долгоживущей флуоресценции, фосфоресценции при комнатной температуре и др. [7–11]. В зависимости от числа глюкопиранозных звеньев в молекуле циклодекстрина можно варьировать размер полости, подбирая оптимальный вариант для разных молекул-гостей [12]. Изменяя состав комплексов, можно управлять их чувствительностью к кислороду [13], спектральным составом люминесценции [14] и длиной волны возбуждения люминесценции [15, 16]. Цель данной работы

заклучалась в исследовании процесса тушения ФКТ тройных комплексов нафталин– β -циклодекстрин–циклогексан кислородом как в суспензиях, описанных ранее, так и в порошках, получаемых при высыхании суспензий, которые могут представлять интерес как потенциальные сенсорные материалы для создания датчиков кислорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали следующие соединения: β -циклодекстрин (β -CD), полученный от ООО «Кемикал Лайн», нафталин (Naph) (Sigma-Aldrich) и циклогексан (CyH) (Scharlau). β -циклодекстрин предварительно очищали от примесей осаждением с циклогексаном [17]. Тройные комплексы Naph– β -CD–CyH получали добавлением 43 мкл раствора нафталина в циклогексане заданной концентрации к 10 мл раствора β -CD в воде (8 мМ). Мольное соотношение Naph : β -CD в получаемых образцах составляло 1 : 100. Мольное соотношение β -CD : CyH при этом составляло 1 : 5. Для приготовления водного раствора β -CD использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см ($t = 25^\circ\text{C}$). Приготовленные суспензии, содержащие тройные комплексы Naph– β -CD–CyH, оставляли при комнатной температуре в герметичных емкостях не менее, чем на 4 ч.

Кристаллический порошок, содержащий тройные комплексы Naph– β -CD–CyH, получали из кристаллов. Для этого суспензии в герметичных емкостях помещали в жидкостной термостат и выдерживали 24 ч при температуре 90°C до полного растворения осадка. Затем суспензии медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью $0.1^\circ\text{C}/\text{ч}$. Полученные кристаллы размером 1–2 мм извлекали из водного раствора и оставляли на воздухе при комнатной температуре до полного высыхания, что приводило к их разрушению.

Для проведения измерений спектров люминесценции, а также для исследования кинетики затухания люминесценции использовали спектрофлуориметр FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Для измерения спектра люминесценции и кинетики затухания флуоресценции перед входной щелью монохроматора ФЭУ спектрофлуориметра устанавливали светофильтр HOYA UV30. Для измерения кинетики затухания фосфоресценции использовали интерференционный светофильтр ФОТООПТИК LL-t 500. В качестве источника возбуждающего света использовался диод PLS-270 ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ нм}$). При измерении времени жизни фосфоресценции светодиод работал в циклическом режиме. Время облучения

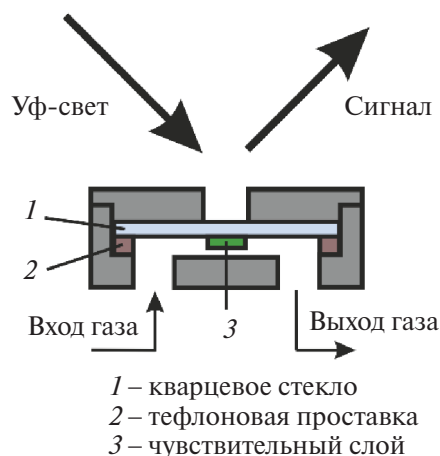


Рис. 1. Ячейка для оптических измерений кристаллического порошка, содержащего комплексы Naph– β -CD–CyH.

образцов составляло не более 150 мс, время измерения – 10 с. Фитинг полученных кинетик осуществлялся в программе EasyTau3 (PicoQuant, Германия).

Оптические измерения тройных комплексов Naph– β -CD–CyH в растворе проводили в кварцевой кювете, расположенной под углом 30° к возбуждающему лучу. Кристаллический порошок, содержащий комплексы Naph– β -CD–CyH, наносили на кварцевое стекло слоем 100 мкм и далее помещали в герметичную ячейку (рис. 1), расположенную под углом 45° к возбуждающему лучу.

Концентрацию кислорода регулировали динамическим методом при помощи системы ротаметров. Для этого смешивали синтетический воздух и азот ($\geq 99.9995 \text{ об. \% N}_2$), подаваемые с различными скоростями потока, поддерживая суммарную скорость потока газа 600 мл/мин. Продувание раствора смесью газов осуществляли в течение 5 мин. Продувание кристаллического порошка производили в герметичной ячейке в течение 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении раствора Naph в CyH к водному раствору β -CD происходит образование тройных комплексов включения Naph– β -CD–CyH, которые в виде примеси распределены в матрице кристаллов двойных комплексов β -CD–CyH. Слаборастворимые комплексы включения практически сразу выпадают в виде белого кристаллического осадка [18]. Полученная дисперсная система, содержащая тройные комплексы Naph– β -CD–CyH, представлена на рис. 2а. При облучении суспензии в УФ ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ нм}$) наблюдается фосфоресценция даже в присутствии кислорода (рис. 2б).

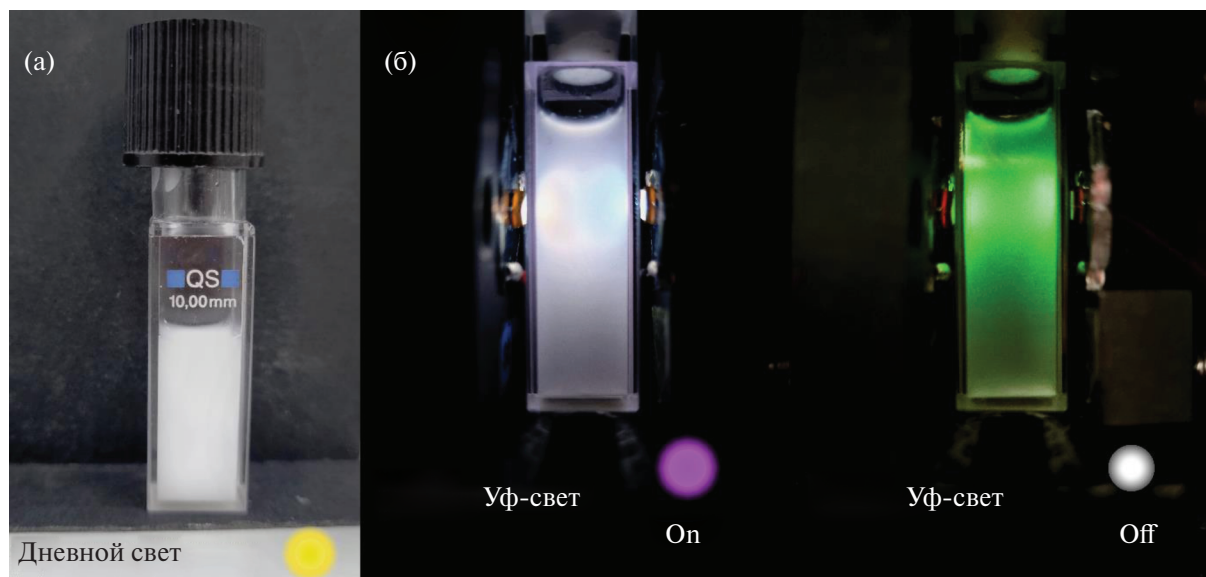


Рис. 2. Суспензия, содержащая тройные комплексы Naph- β -CD-CuH при мольном соотношении Naph : β -CD 1 : 100, на воздухе при обычном дневном свете (а) и при облучении УФ с $\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм (б).

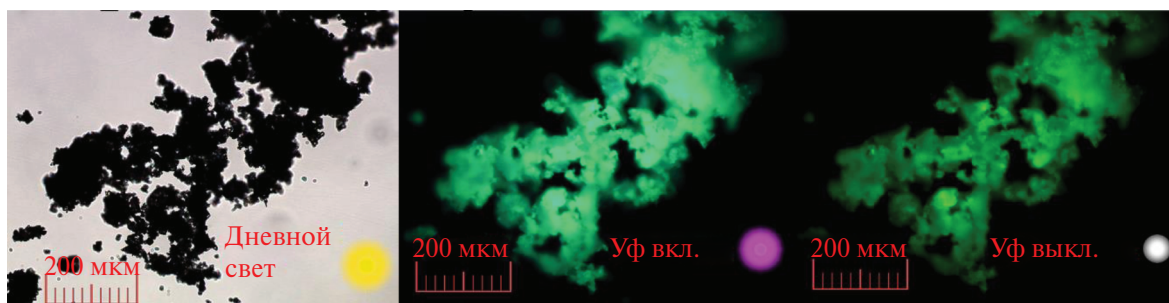


Рис. 3. Микрофотографии полученного кристаллического порошка Naph- β -CD-CuH и его люминесценция ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм).

Через несколько минут после извлечения кристаллов из раствора они мутнеют, а при дальнейшем нахождении на воздухе — разрушаются. Поскольку данные системы представляют собой кристаллогидраты, такая нестабильность на воздухе, вероятно, связана с испарением воды. Если поместить кристалл в среду с влажностью 100%, то разрушения не происходит, что подтверждает указанное выше предположение. Микрофотография полученных кристаллических порошков, содержащих тройные комплексы Naph- β -CD-CuH, представлена на рис. 3. Средний размер микрокристаллов порошка составляет 20–30 мкм. В образце наблюдается ФКТ на воздухе при облучении его УФ-светом ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм).

Стационарная люминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции образцов в растворе и твердой фазе, измеренные в отсутствие кислорода, представлены на рис. 4. В области 300–400 нм наблюдается флуоресценция нафталина, в области

450–600 нм — фосфоресценция. При переходе от суспензий к твердой фазе наблюдаются незначительные различия в спектрах люминесценции в области 300–330 нм, которые связаны, предположительно, с рассеянным светом диода, используемого для возбуждения люминесценции. Соотношение интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции в суспензиях и твердых образцах практически не отличается.

Форма спектра флуоресценции при длительном облучении порошков не изменяется, а ее интенсивность уменьшается, что, вероятно, является следствием фотохимических реакций нафталина. Фотопродуктами в этом случае могут быть нафтол-1 или нафтол-2 [19, 20]. Также нафталин может быть подвержен реакции фотоокисления в присутствии синглетного кислорода, который образуется в процессе тушения триплетов [21, 22].

В отсутствие кислорода для суспензий и порошков наблюдается фосфоресценция комплексов. По

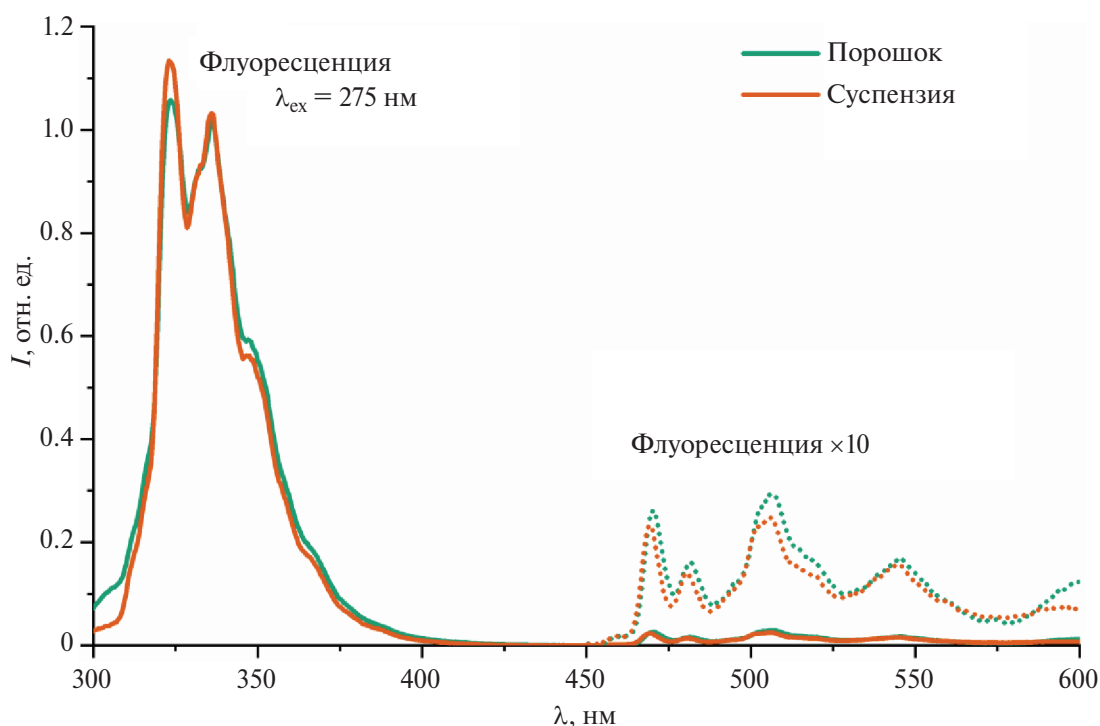


Рис. 4. Спектры люминесценции тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии и в твердой фазе, измеренные в отсутствие кислорода при комнатной температуре ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм).

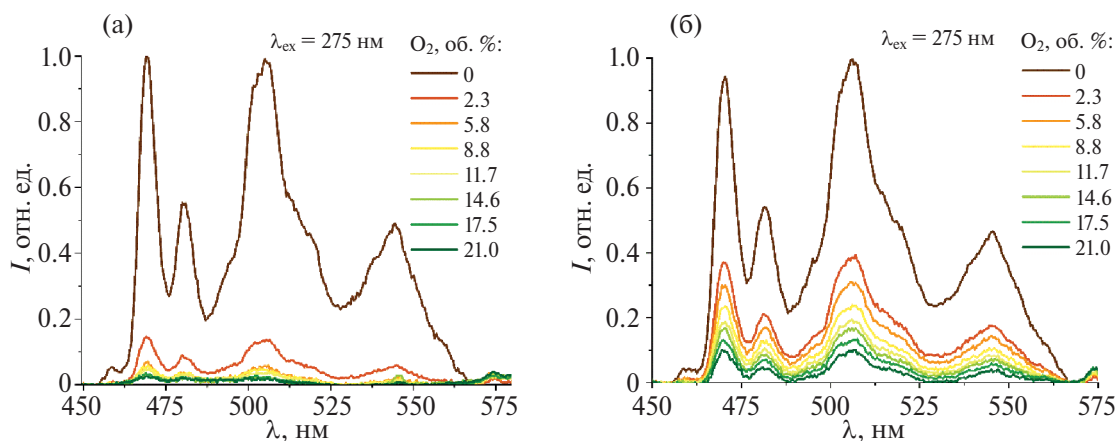


Рис. 5. Концентрационная зависимость спектров ФКТ комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии (а) и в твердой фазе (б) от содержания O_2 в газовой фазе ($\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм).

мере увеличения содержания кислорода ее интенсивность снижается в результате тушения триплетов нафталина кислородом (рис. 5). При этом влияние кислорода на интенсивность ФКТ сильнее проявляется в растворе, что может свидетельствовать об уменьшении коэффициента диффузии кислорода в твердой фазе, получаемой после высыхания кристаллогидратов.

Времяразрешенная люминесцентная спектроскопия

Кинетика затухания флуоресценции суспензий моноэкспоненциальная с временем жизни $\tau_{\text{fl}} =$

$= 125$ нс (рис. 6). Кинетику затухания флуоресценции твердых образцов не удается описать одной экспонентой, поскольку появляется короткая составляющая с $\tau_{\text{fl1}} = 2.6$ нс (рис. 6). Характерное время второго экспоненциального члена $\tau_{\text{fl2}} = 102$ нс короче, чем время жизни флуоресценции полученного в суспензиях. Наиболее вероятно, что изменение времени жизни флуоресценции обусловлено возрастанием константы скорости безызлучательных процессов, связанных с изменением окружения нафталина в процессе разрушения кристаллогидратов. Наличие короткой компоненты предположительно

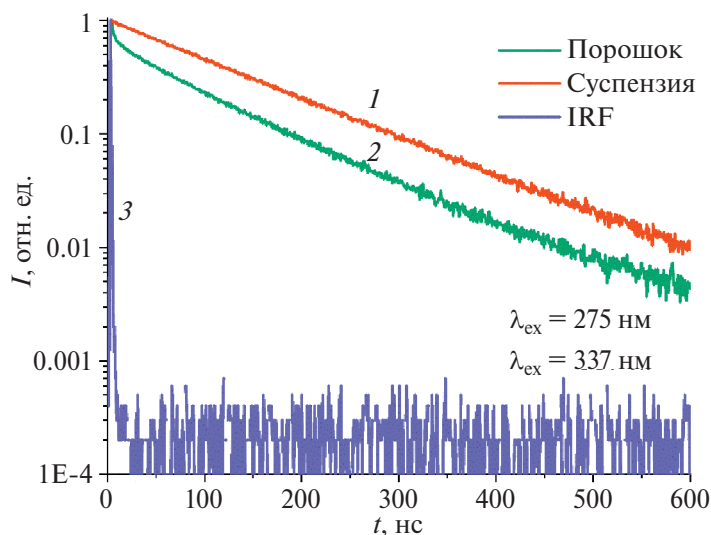


Рис. 6. Кинетические кривые затухания флуоресценции тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии (1) и в твердой фазе (2), измеренные в отсутствие кислорода при комнатной температуре. (3) – аппаратная функция прибора (IRF). Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 275$ нм.

связано либо с рассеянным светом источника, либо с продуктами фотодеградаций нафталина. Концентрация кислорода не влияет на кинетику затухания флуоресценции.

Кинетика затухания ФКТ как в растворе, так и в твердой фазе сильно зависит от концентрации кислорода (рис. 7). Такая зависимость объясняется появлением дополнительного процесса гибели триплетных состояний нафталина вследствие их динамического тушения молекулярным кислородом.

Кинетика затухания ФКТ дисперсий может быть аппроксимирована одной экспонентой. В случае кристаллического порошка кинетика затухания ФКТ описывается моделью с двумя экспоненциальными членами. Измеренные времена жизни ФКТ при содержании кислорода в интервале 0–21 об. % приведены в табл. 1. Так, в растворе тушение ФКТ комплексов значительно сильнее, чем для комплексов

в твердой фазе. Уже при 2.3 об. % O_2 в растворе тушится более 50% триплетов нафталина, в твердой фазе – менее 10%.

На начальном участке кинетики затухания ФКТ твердых образцов наблюдается резкое падение интенсивности с кинетикой в субмикросекундном диапазоне, которая отсутствует в кривых затухания ФКТ суспензии и, по-видимому, связана с рассеянным светом флуоресценции; вклад этой составляющей не зависит от концентрации кислорода.

В случае кристаллического порошка кинетика затухания ФКТ описывается биэкспоненциальной моделью. При этом по мере добавления кислорода значительно увеличивается вклад быстрой составляющей по амплитуде. Причины немоноэкспоненциальности в кинетике затухания ФКТ кристаллического порошка, содержащего тройные комплексы Naph-β-CD-CuH, могут быть связаны с появлением

Таблица 1. Времена жизни ФКТ (τ) тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии, результаты биэкспоненциального фитинга кинетик затухания ФКТ в твердой фазе (τ_i – времена жизни, A_i – вклады соответствующих экспонент, $\tau_{\text{Av,A}}$ – среднее время жизни) при содержании кислорода в интервале 0–21 об. %

φ_{O_2} , об. %	Суспензия	Кристаллический порошок				
	τ , мс	τ_1 , мс	τ_2 , мс	A_1 , %	A_2 , %	$\tau_{\text{Av,A}}$, мс
0.0	1941	1810	324	90	10	1661
2.3	264	1247	257	59	41	841
5.8	111	1055	234	52	48	661
8.9	86	980	231	46	54	576
11.7	70	873	208	43	57	494
14.6	61	773	177	45	55	445
17.5	42	741	174	37	63	384
21.0	38	623	149	38	62	329

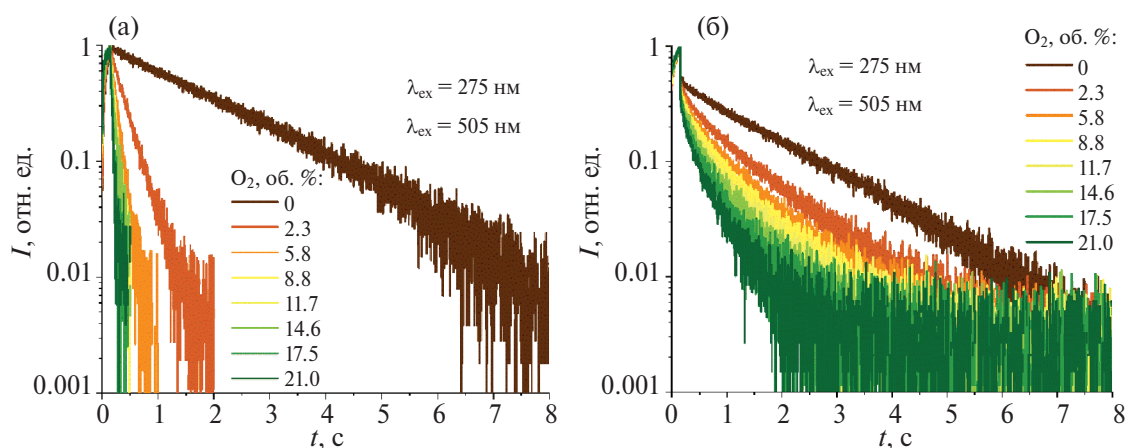


Рис. 7. Кинетические кривые затухания фосфоресценции тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии (а) и в твердой фазе (б), измеренные при комнатной температуре при различном содержании O_2 ($\lambda_{ex} = 275$ нм).

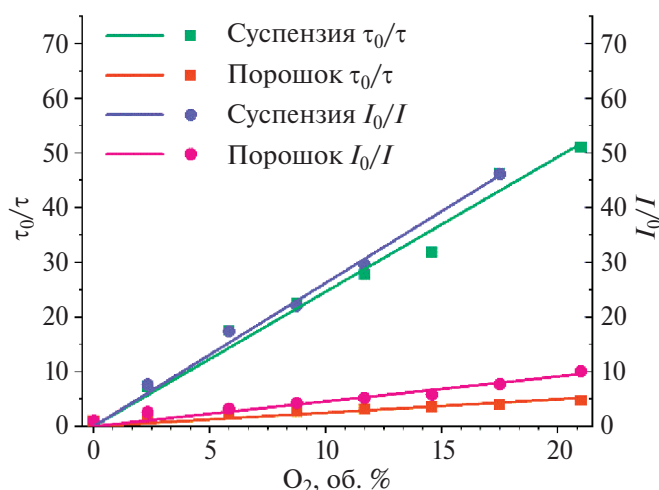


Рис. 8. Зависимости времен жизни τ и интенсивностей I ФКТ тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии и в твердой фазе от содержания O_2 в координатах Штерна–Фольмера.

молекул нафталина с различными константами скорости безызлучательных переходов при разрушении кристаллогидратов, а также их различной доступностью для кислорода.

Различия в процессе тушения кислородом ФКТ тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в растворе и твердой фазе хорошо демонстрируют зависимости τ и I ФКТ, представленные в координатах Штерна–Фольмера (рис. 8):

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] = 1 + K_{SV} [O_2], \quad (1)$$

где $I_0(\tau_0)$ и $I(\tau)$ — интенсивность (время жизни) люминесценции в отсутствии и в присутствии кислорода соответственно, k_q — константа скорости бимолекулярного тушения люминесценции, K_{SV} — константа Штерна–Фольмера.

Таблица 2. Константы Штерна–Фольмера (K_{SV}) и константы скорости тушения ФКТ (k_q) тройных комплексов Naph-β-CD-CuH в суспензии и твердой фазе

Параметр	Суспензия	Порошок	Суспензия, по растворенной концентрации O_2
K_{SV}^* , M^{-1}	6.5×10^3	0.93×10^3	2.08×10^5
K_{SV}^{**} , M^{-1}	5.8×10^3	0.43×10^3	1.89×10^5
k_q^* , $M^{-1} \cdot c^{-1}$	3.2×10^3	0.56×10^3	1.03×10^5
k_q^{**} , $M^{-1} \cdot c^{-1}$	3.3×10^3	0.26×10^3	0.95×10^5

* Константа определена по отношению интенсивностей стационарных спектров фосфоресценции на длине волны 505 нм.

** Константа определена по отношению времени жизни фосфоресценции измеренному на длине волны 505 нм.

При расчете времени жизни ФКТ порошка использовалось среднее время жизни по амплитуде ($\tau_{Av,A}$), рассчитанное по формуле:

$$\tau_{Av,A} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{Exp}} A_i \tau_i}{\sum_{i=1}^{n_{Exp}} A_i}, \quad (2)$$

$A_i > 0$ $A_i > 0$

Значения констант Штерна–Фольмера и констант скорости бимолекулярного тушения представлены в табл. 2. При расчете констант Штерна–Фольмера концентрация кислорода была пересчитана в М при температуре 20°C и давлении 101.3 кПа ($1\% = 4.159 \times 10^{-4}$ М). Кроме этого, константы для суспензий были рассчитаны на основе концентрации растворенного кислорода с учетом растворимости кислорода 0.0013 моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ бар $^{-1}$ [23]. В суспензиях константы Штерна–Фольмера, полученные из стационарных спектров фосфоресценции

и времен жизни фосфоресценции, совпадают в рамках точности эксперимента, что говорит о чисто динамическом характере процесса тушения. В случае порошков константа Штерна–Фольмера, полученная из стационарных спектров фосфоресценции, почти в два раза больше константы, полученной на основании времен жизни, что ожидаемо в случае немонотонной кинетики люминесценции [24]. Полученные значения бимолекулярных констант значительно меньше диффузионной константы в воде, которую можно оценить как $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [25], и, по-видимому, соответствуют диффузионной константе кислорода в кристаллогидратах. Значения констант скорости бимолекулярного тушения в случае порошков в 5–10 раз меньше, чем соответствующие значения для суспензий, что указывает на замедление диффузии кислорода при разрушении кристаллогидратов. Замедление диффузии свидетельствует об изменении упаковки циклодекстринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе изучен процесс тушения долгоживущей фосфоресценции тройных комплексов $\text{Naph}-\beta\text{-CD}-\text{CuH}$, локализованных в матрице двойных комплексов $\beta\text{-CD}-\text{CuH}$, в водной суспензии и порошке. В суспензии кинетики фосфоресценции монотонны, а тушение происходит динамически с константами, определяемыми, предположительно, скоростью диффузии кислорода в кристаллогидратах. В порошке, образующемся при разрушении кристаллогидратов, затухание фосфоресценции имеет сложную кинетику, что обусловлено, по-видимому, различной структурой окружения нафталина, а также значительно меньшей доступностью молекулы нафталина для кислорода.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа по получению комплексов и изучению оптических свойств была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00443). Измерение времен жизни флуоресценции выполнено с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” НИЦ “Курчатовский институт” в рамках госзадания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu M., Jahanzamin J., Yan X. et al. Organic and Inorganic Materials Based Sensors. Wiley, 2024. P. 1105–1127.
2. Wang X., Wolfbeis O.S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 10. P. 3666–3761.
3. Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen / ed. Papkovsky D.B., Dmitriev R.I. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. 368 p.
4. Zhou Y., Qin W., Du C. et al. // Angewandte Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 35. P. 12102–12106.
5. Lehner P., Staudinger C., Borisov S.M. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. № 1. P. 4460.
6. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. и др. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2003. С. 1–7.
7. Nazarov V.B., Vershinnikova T.G., Alfimov M.V. // Russian Chemical Bulletin. 1999. V. 48. № 10. P. 1998–2000.
8. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V. // Naphthalene: Structure, properties and applications / ed. G.I. Antsyforov, A.F. Ivanski. NY: Nova Science Publishers Inc., 2012. P. 127–153.
9. Nazarov V.B., Gerko V.I., Alfimov M.V. // Russian Chemical Bulletin. 1997. V. 46. № 8. P. 1386–1388.
10. Nazarov V.B., Gerko V.I., Alfimov M.V. // JETP Lett. 1997. V. 65. № 7. P. 528–531.
11. Livshits V.A., Nazarov V.B., Ionova I.V. et al. // Nanotechnol. Russ. 2011. V. 6. № 11–12. P. 677–704.
12. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Vershinnikova T.G. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2012. V. 61, № 3. P. 665–667.
13. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Rudyak V.Y. et al. // J. Lumin. 2011. V. 131. № 9. P. 1932–1938.
14. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Vershinnikova T.G. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2000. V. 49. № 10. P. 1699–1706.
15. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116909.
16. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V. // High Energy Chem. 2019. V. 53. № 2. P. 108–114.
17. Li W., Corke H., Zhang L. // Starch. 1996. V. 48. № 10. P. 382–385.
18. Ионов Д.С., ИONOVA И.В., Мазалов М.А. и др. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 2. С. 91–99.
19. Mcconkey B.J., Hewitt L.M., Dixon D.G. et al. // Water Air Soil Pollut. 2002. V. 136. P. 347–359.
20. Vialaton D., Richard C., Baglio D. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 1999. V. 123. P. 15–19.
21. Li J., Wang L., Li J. et al. // Chemistry – A Eur. J. 2022. V. 28. № 34.
22. Fudickar W., Linker T. // Chem. Photo Chem. 2021. V. 5. № 11. P. 1004–1008.
23. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / ed. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2023.
24. Krasnansky R., Koike K., Thomas J.K. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4521–4528.
25. Principles of Fluorescence Spectroscopy Lakowicz J.R. / ed. J.R. Lakowicz. Boston, MA: Springer US, 2006. № ISBN 0-306-46093-9. 954 p.

QUENCHING OF PHOSPHORESCENCE OF TRIPLE COMPLEXES OF NAPHTHALENE- β -CYCLODEXTRIN-CYCLOHEXANE WITH OXYGEN

D. E. Makhrov^{a, b}, D. S. Ionov^{a, *}, I. V. Ionova^a, M. V. Alfimov^{a, b}

^a*NRC Kurchatov Institute, Kurchatov complex of crystallography and photonics,
Photochemistry Center department, Moscow, Russia*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

**E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com*

The process of quenching of long-lived phosphorescence of ternary complexes naphthalene- β -cyclodextrin-cyclohexane, localized in the matrix of double complexes β -cyclodextrin-cyclohexane, in aqueous suspension of crystalline hydrates and powder formed by drying of crystalline hydrates has been studied. In the suspension, the phosphorescence kinetics are monoexponential and the quenching is dynamic; the bimolecular quenching constant is equal $k_q = 0.87 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. In the powder, the phosphorescence kinetics are not monoexponential, which is apparently due to the different surrounding structure of the naphthalene molecules. The inhomogeneity of the environment is expressed in the presence of a distribution of the rate constants of radiation-free processes and a decrease in the availability of naphthalene molecules for interaction with oxygen.

Keywords: phosphorescence, naphthalene, inclusion complexes, β -cyclodextrin

УДК 514.14

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРЕНИЛЦИКЛОБУТАНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИИ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИЗ БИФОТОХРОМНЫХ ДИАД

© 2025 г. М. Ф. Будыка¹, *, В. М. Ли¹, Т. Н. Гавришова¹¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Исследованы свойства дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВоХ**, которые являются продуктами реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) соответствующих бифотохромных диад **D10** и **DoX**. По спектрам поглощения и флуоресценции в циклобутане **СВоХ** выявлено наличие разных типов пиреновых заместителей с сильным и слабым взаимодействием в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях. В обоих циклобутанах наблюдается перенос энергии (ПЭ) от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра, инициирующий реакцию раскрытия циклобутанов (ретро-ФЦП), которая происходит по механизму преддиссоциации. Фотохромная пара “**D10**–**CB10**” является примером фотохрома нового типа, работающего по механизму реакции ФЦП, и может функционировать в качестве двухканального цветотокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

Ключевые слова: бифотохромная диада, [2+2]-фотоциклоприсоединение, циклобутан, пирен, флуоресценция, перенос энергии, преддиссоциация, фотопереключатель

DOI: 10.31857/S0023119325010048 EDN: SPMLKY

ВВЕДЕНИЕ

Бифункциональные диады привлекают внимание как с точки зрения исследования фундаментальных закономерностей протекающих в них процессов – образования эксимеров и эксиплексов [1, 2], переноса электрона и энергии [3–8], фотохимических реакций [9, 10], так и вследствие возможности их практического использования в разнообразных оптоэлектронных устройствах [11, 12] и для обработки цифровой информации [13–15].

Исследование бифотохромных диад, имеющих одинаковые фотохромные группы на основе 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (РЕQ), но разные мостиковые группы, ковалентно связывающие РЕQ фотохромы, схема 1, выявило сходство и различие в их спектрально-люминесцентных и фотохимических свойствах [16, 17]. В диадах наблюдается реакция *транс-цис*-фотоизомеризации (ФИ) РЕQ фотохромов, схема 1, и реакция межфотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием соответствующих тетразамещенных циклобутанов, имеющих по два пиренильных заместителя, схема 2. Все реакции являются обратимыми и протекают до достижения фотостационарного состояния

(ФС) PS_λ , состав которого зависит от длины волны облучения λ .

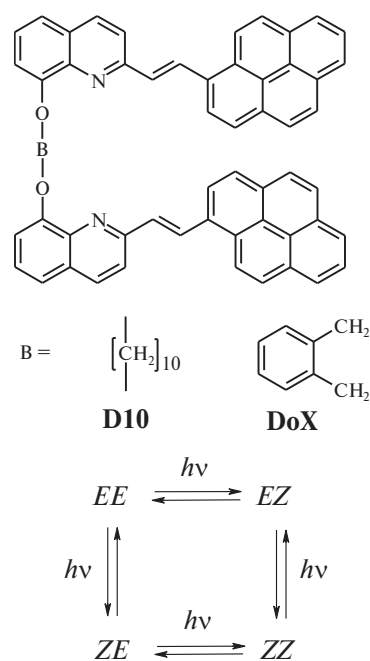


Схема 1. Структура диад **D10** и **DoX**, содержащих 2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолин (РЕQ) в качестве фотохромных групп и разные мостиковые группы, и цикл реакций фотоизомеризации с участием РЕQ фотохромов и образованием разных изомеров диад.

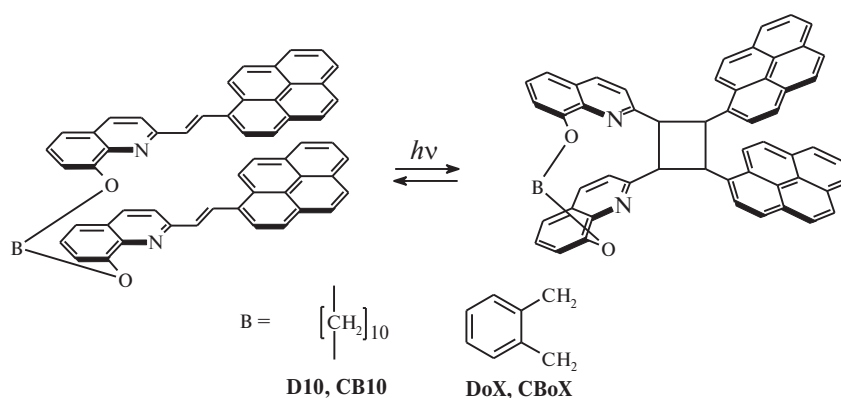


Схема 2. Реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в *EE* изомерах диад **D10** и **DoX** (в конформации “голова-к-голове”) с образованием тетразамещенных цикlobутанов **CB10** и **CBoX**.

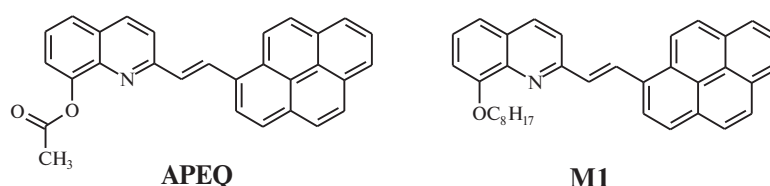


Схема 3. Структура модельных РЕQ фотохромов, (*E*)-8-ацетокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (**АРЕQ**) и (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (**М1**), показаны *s-trans* конформеры.

В рамках предложенного недавно механизма преддиссоциации для реакции фотоиндуцированного раскрытия циклобутанового ядра (ретро-ФЦП) [18] представляло интерес исследовать свойства циклобутанов **CB10** и **CB α X**, которые остались неизученными. Согласно механизму преддиссоциации, первой стадией реакции ретро-ФЦП является перенос энергии (ПЭ) от бокового заместителя, который возбуждается под действием света, на циклобутановое ядро [18]. ПЭ инициирует разрыв одной σ -связи четырехчленного кольца и раскрытие его в тетраметиленовый бирадикальный интермедиат (**BI**), который может далее или циклизироваться обратно в циклобутан, или диссоциировать на две молекулы замещенного этилена.

В циклобутанах **CB10** и **CB α** боковыми заместителями являются пиреновые ядра, которые возбуждаются при облучении циклобутанов в области длинноволновой полосы поглощения (**ДВП**). Для выявления процесса ПЭ и его эффективности (квантового выхода ϕ_{ET}) в настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства циклобутанов в сравнении с 1-метилпиреном **MP**. Исследованы также фотохимические свойства циклобутана **CB10**. Реакция ретро-ФЦП циклобутана приводит к *EE* изомеру соответствующей диады, схема 2, который вклю-

чается в цикл реакций ФИ РЕQ фотохромов, схема 1. Поэтому независимо от исходного субстрата – диады или циклобутана – кинетическая схема фотолиза включает все происходящие реакции – и ФИ, и ФЦП. В настоящей работе кинетика реакций фотолиза циклобутанов и диад была обработана в рамках уточненной кинетической схемы, которая учитывает перенос энергии между РЕQ фотохромами в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диад.

В качестве модельного соединения, содержащего РЕQ фотохром, для диады **D10** ранее использовался (*E*)-8-ацетокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этинил)-хинолин (**APEQ**), схема 3 [16]. В настоящей работе мы использовали другое модельное соединение, (*E*)-8-октилокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этинил)-хинолин (**M1**), схема 3. Этот фотохром имеет ту же самую сопряженную π -систему, что и РЕQ группы в диадах **D10** и **DoX**, и поэтому больше подходит в качестве объекта для сравнения при анализе свойств диад.

Как показали исследования, под действием света в циклобутанах **CB10** и **CBoX** наблюдается ПЭ от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра с квантовыми выходами $\phi_{\text{ET}} > 0.5$. ПЭ инициирует реакцию раскрытия циклобутанов (ретро-ФЦП), которая происходит с довольно низкими квантовыми выходами $\phi_{\text{RO}} < 0.1$. По-

скольк $\varphi_{\text{RO}} < \varphi_{\text{ET}}$, сделан вывод, что образующийся на первой стадии реакции ретро-ФЦП (после разрыва первой σ -связи) бирадикальный интермедиат преимущественно циклизуется обратно в циклобутан, а не подвергается разрыву второй σ -связи и полному раскрытию цикла. По искажению колебательной структуры спектров поглощения выявлено взаимодействие пиреновых заместителей в основном S_0 состоянии циклобутана **СВoX**. Показано, что фотохромная пара “**D10**–**СВ10**” является примером фотохрома нового типа, работающего по механизму реакции ФЦП, и может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереклювателя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельный фотохром **M1** и диада **DoX** были синтезированы по реакции конденсации соответствующих 2-метилхинолинов (2-метил-8-оксихинолина [19] и 1,10-бис[2-метил(хинолин-8-ил)окси]декана [20]) с 1-пиренкарбальдегидом в присутствии 4-нитрофенола, подробная методика синтеза будет опубликована отдельно. Синтез диады **D10** опубликован ранее [21]. Циклобутаны получали *in situ* путем облучения соответствующих диад длинноволновым светом с $\lambda = 442$ нм.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ

ПХФ и МХ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-55.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, красном свете, в воздушно-насыщенных растворах в хлористом метиле в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [21], точность измерения 15%. В качестве источника УФ-света использовали светодиоды LED-316 ($\lambda_{\text{max}} = 316$ нм, FWHM = 11 нм) и LED-442 ($\lambda_{\text{max}} = 442$ нм, FWHM = 18 нм). Ошибка измерения квантовых выходов реакций $\pm 20\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства

На рис. 1 показаны спектры поглощения и флуоресценции циклобутана **СВ10** в сравнении с 1-метилпиреном **MP**. Во всех спектрах хорошо видна колебательная структура, что является характерным признаком пиренового ядра. Интенсивная ДВПП циклобутана **СВ10** (рис. 1, спектр 1), которая имеет максимум $\lambda_{\text{max}} = 352$ нм и молярный показатель поглощения (МПП) $\epsilon = 86\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ практически совпадает с удвоенным спектром **MP**, сдвинутым батохромно на 7 нм. Это полоса представляет собой разрешенный переход $S_0 \rightarrow S_2$ (L_a полоса) в пиреновом ядре. Важно отме-

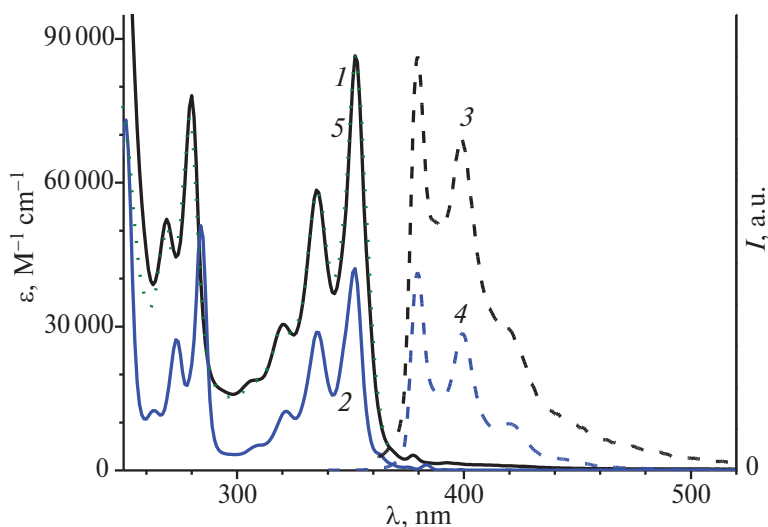


Рис. 1. Спектры поглощения в хлористом метиле: 1 – циклобутан **СВ10**, 2 – 1-метилпирен **MP** (сдвинут батохромно на 7 нм); нормированные (по максимуму спектров поглощения) спектры флуоресценции: 3 – циклобутан **СВ10** (возбуждение при 352 нм), 4 – метилпирен **MP** (сдвинут батофлорно на 2 нм, возбуждение при 328 нм); 5 – нормированный спектр возбуждения флуоресценции циклобутана **СВ10** (наблюдение на 380 нм).

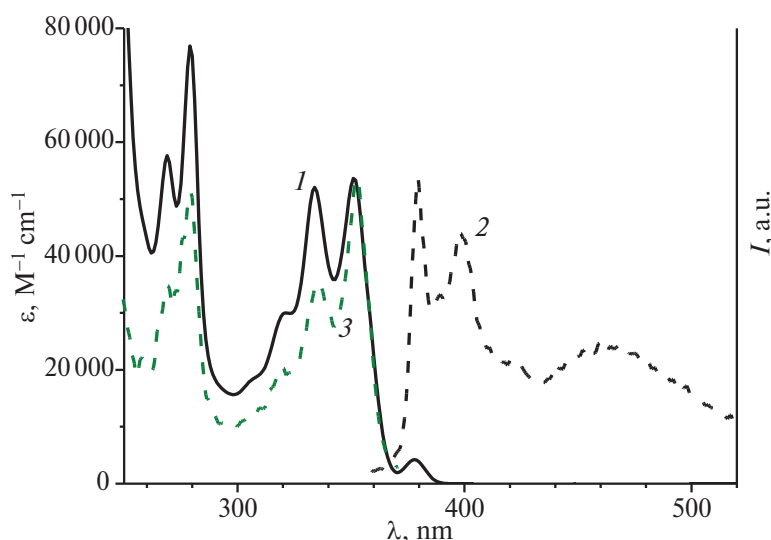


Рис. 2. Спектры циклобутана **СВoX** в хлористом метиле: 1 – поглощение; нормированные спектры: 2 – флуоресценция (возбуждение при 351 нм), 3 – возбуждение флуоресценции (наблюдение на 379 нм).

тить, что относительная интенсивность вибронных полос 0–0 и 0–1 переходов (при 352 и 335 нм) в циклобутане совпадает с таковой в **МР**, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия пиреновых заместителей в циклобутане **СВ10** в основном S_0 состоянии (см. ниже). Запрещенный по симметрии переход $S_0 \rightarrow S_1$ (L_b полоса) проявляется в спектре циклобутана в виде малоинтенсивного пика при 378 нм ($\epsilon = 3160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), рис. 1, спектр 1. Тем не менее интенсивность этого пика в **СВ10** больше, чем в **МР** ($\epsilon = 1160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); наличие объемного заместителя (циклобутана) в положении -1 пиренового ядра нарушает симметрию и частично снимает запрет.

Спектр флуоресценции циклобутана **СВ10** (рис. 1, спектр 3), как и спектр поглощения, имеет колебательно разрешенную структуру и практически совпадает со спектром излучения **МР** (рис. 1, спектр 4), батофлорно сдвинутым на 2 нм. Максимум спектра флуоресценции $\lambda_f = 379.5 \text{ нм}$ соответствует 0–0 переходу, 0–1 переход наблюдается при 398.5 нм; соотношение интенсивностей 0–0 и 0–1 переходов составляет 1.24 (в **МР** – 1.44). Спектр возбуждения флуоресценции **СВ10** (рис. 1, спектр 5) совпадает со спектром поглощения.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **СВ10** $\phi_f = 0.055$, что меньше, чем для **МР**, $\phi_f = 0.17$. В циклобутане флуоресценция пиреновых ядер потушена, эффективность (квантовый выход) тушения можно рассчитать как $\phi_Q = 1 - \phi_D / \phi_D = 0.68$, где ϕ_D и ϕ_D – квантовые выходы флуоресценции флуорофора, т.е. пирена, в присутствии

тушителя (в **СВ10**) и в свободном состоянии (в **МР**).

Предполагается, что в **СВ10** основной канал тушения – это ПЭ на четырехчленное кольцо, т.е. в данном случае квантовый выход (эффективность) ПЭ $\phi_{\text{ПЭ}} = \phi_Q = 0.68$. Согласно механизму преддиссоциации [18], ПЭ является первой стадией реакции ретро-ФЦП для циклобутанов, в которых под действием света возбуждается π -система заместителя, а не σ -остов циклобутанового кольца.

Спектрально-люминесцентные свойства циклобутана **СВoX** заметно отличаются от свойств как **МР**, так и циклобутана **СВ10**. На рис. 2 показаны спектры поглощения и флуоресценции циклобутана **СВoX**. В спектрах сохраняется колебательная структура, но нарушается соотношение интенсивностей вибронных полос. В спектре поглощения (рис. 2, спектр 1) интенсивности 0–0 (351 нм, $\epsilon = 53\,600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и 0–1 переходов (334 нм, $\epsilon = 52\,100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) практически сравнялись. Интенсивность запрещенного $S_0 \rightarrow S_1$ перехода при 378 нм выросла до $\epsilon = 4\,260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что свидетельствует о еще большем нарушении симметрии в **СВoX** по сравнению с **СВ10** и **МР**.

Квантовый выход флуоресценции циклобутана **СВoX** $\phi_f = 0.009$. В спектре флуоресценции **СВoX** наблюдаются две полосы излучения, рис. 2, спектр 2. Длинноволновая полоса в области ~470 нм относится к диаде **DoX**, при наблюдении на длине волны 468 нм спектр возбуждения совпадает со спектром поглощения диады. Диада

присутствует в образце как примесь и образуется из циклобутана во время измерения в результате раскрытия цикла; ее примесь мало заметна в спектре поглощения, но хорошо видна в спектре излучения, поскольку диада имеет на порядок больший, по сравнению с циклобутаном, квантовый выход флуоресценции (0.24 [17] по сравнению с 0.009).

Коротковолновая полоса в области ~ 380 нм характеризует излучение пиреновых заместителей в **СВoX**. Соотношение интенсивностей 0–0 и 0–1 переходов составляет 1.21. При наблюдении на длине волны 379 нм спектр возбуждения флуоресценции **СВoX** (рис. 2, спектр 3) имеет характерное для свободного пирена соотношение интенсивностей вибронных полос с максимальным 0–0 переходом и не совпадает со спектром поглощения.

Спектр поглощения характеризует все имеющиеся в растворе хромофоры, а спектр возбуждения флуоресценции – только излучающие хромофоры, т.е. флуорофоры. В циклобутане **СВoX** хромофоры-флуорофоры – это пиреновые заместители, поэтому несовпадение двух спектров в данном случае свидетельствует о наличии двух типов пиреновых заместителей, одни из которых излучают и видны в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции, а другие не излучают, т.е. полностью потушены, и поэтому видны только в спектре поглощения.

По аналогии с **СВ10**, поскольку для **СВoX** $\varphi_{\text{н}} = 0.009$, получаем эффективность тушения $\varphi_{\text{Q}} = 0.95$. Учитывая наличие разных пиреновых заместителей, кроме ПЭ на циклобутановое кольцо, для **СВoX** можно предположить наличие других процессов тушения, которые приводят к полному тушению некоторой части заместителей и вносят вклад в наблюдаемое уменьшение $\varphi_{\text{н}}$ для **СВoX**. Поэтому для **СВoX** $\varphi_{\text{ЕТ}} < \varphi_{\text{Q}}$, и рассчитанное значение $\varphi_{\text{Q}} = 0.95$ является верхней границей для $\varphi_{\text{ЕТ}}$.

Таким образом, спектральные данные свидетельствуют о значительном взаимодействии пиреновых заместителей в циклобутане **СВoX** в основном S_0 состоянии. Ранее было показано, что пирен склонен ассоциироваться как в основном состоянии, образуя димеры и более крупные агрегаты, так и в возбужденном состоянии, образуя эксимеры [22]. Агрегация в основном состоянии приводит к уширению спектра погло-

щения, в качестве критерия этого процесса был предложен параметр P_A – соотношение МПП в максимуме и в соседнем минимуме в интенсивной колебательно-разрешенной L_a полосе [22]. Значение P_A около 3.0 указывает на отсутствие димеров (агрегатов) пирена; наличие процесса агрегации приводит к уменьшению этого параметра, например в пирен-меченом полиакриламиде величина P_A уменьшается от 2.49 до 1.41 с увеличением содержания пиреновых звеньев и усилением их взаимодействия между собой (агрегатообразования) [23].

Для **МР** $P_A = 2.7$ (отношение МПП в максимуме 345 нм и в минимуме 335 нм), что свидетельствует об отсутствии агрегатов в разбавленном растворе пирена ($\sim 10^{-5}$ М). Для циклобутана **СВ10** $P_A = 2.3$ (отношение МПП в максимуме 352 нм и минимуме 343 нм), что свидетельствует о незначительном взаимодействии пиренильных фрагментов. Для циклобутана **СВoX** $P_A = 1.5$ (отношение МПП в максимуме 351 нм и минимуме 343 нм), что свидетельствует о существенном взаимодействии пиренильных фрагментов в этом циклобутане (см. обсуждение ниже).

По аналогии с параметром P_A для спектров поглощения предложен параметр P_E , который представляет собой отношение интенсивностей в максимуме и соседнем минимуме в спектре возбуждения флуоресценции [24]. Рассчитанные значения P_E равны 2.24 для **МР**, 2.15 для **СВ10** и 1.95 для **СВoX**. Поскольку, в отличие от P_A , в данном случае P_E характеризует только излучающие пиреновые заместители, полученные данные свидетельствуют о незначительном взаимодействии таких заместителей в основном S_0 состоянии.

Используя аналогичный подход, для характеристики взаимодействия пиренов в возбужденном S_1 состоянии можно ввести параметр P_F , который представляет собой отношение интенсивностей флуоресценции в максимуме и соседнем минимуме в спектре флуоресценции. Рассчитанные значения P_F равны 2.73 для **МР**, 1.69 для **СВ10**, и 1.77 для **СВoX**, что свидетельствует о более сильном взаимодействии (излучающих) пиреновых заместителей в возбужденном S_1 состоянии, чем в основном S_0 состоянии.

Известно, что отношение интенсивностей вибронных полос I_1/I_3 в спектре флуоресценции пирена существенно зависит от гидрофобности/полярности растворителя и может быть исполь-

зовано как характеристика этих свойств; например, параметр I_1/I_3 увеличивается от 0.58 для гексана до 1.18 для этанола и 1.87 для воды [25].

Для **МР** в хлористом метиле нами получено значение 1.44, что близко к $I_1/I_3 = 1.35$ для незамещенного пирена в этом растворителе [25]. Для циклобутанов отношение I_1/I_3 уменьшается до 1.24 для **СВ10** и 1.21 для **СВоХ**, что формально соответствует увеличению гидрофобности (уменьшению полярности) локального окружения пиреновых заместителей в циклобутанах. Однако отмечалось, что трактовать изменение параметра I_1/I_3 для замещенных пиренов следует с осторожностью, поскольку в последних нарушается симметрия, что может вносить свой вклад в наблюдаемый эффект [26].

Фотохимические свойства

Фотохимические свойства циклобутана **СВоХ** были исследованы ранее [17]. При облучении диады **ДоХ** длинноволновым светом с $\lambda = 442$ нм количественно образовывался циклобутан **СВоХ**, который не поглощал действующий свет, поэтому реакция **ФЦП** протекала в необратимом режиме. Однако при облучении коротковолновым светом с $\lambda = 316$ нм циклобутан **СВоХ** подвергался реакции раскрытия цикла (ретро-**ФЦП**) с квантовым выходом $\phi_{RO} = 0.091$.

Для диады **Д10** также было показано, что при облучении светом в области ДВПП реакция **ФЦП** протекает в необратимом режиме с количественным образованием циклобутана **СВ10** [16]. Мы предположили, что реакция раскрытия четырехчленного цикла в **СВ10** будет протекать при облучении светом в области ДВПП циклобутана. На рис. 3. показаны спектральные изменения, происходящие при облучении циклобутана **СВ10** светом с $\lambda = 316$ нм. По мере фотолиза уменьшались полосы поглощения циклобутана **СВ10** с одновременным ростом полос поглощения диады **Д10**, что свидетельствовало о раскрытии цикла. Спектральные изменения прекращались по достижении **ФС** PS_{316} , которому соответствует спектр 9 на рис. 3. То же самое **ФС** PS_{316} достигалось при облучении диады **Д10** светом с длиной волны 316 нм. Поскольку обе реакции, протекающие в диаде — **ФИ** и **ФЦП** — обратимы, PS_{316} характеризует “двойное” **ФС** по обеим реакциям.

Для наглядного представления наблюдаемых реакций спектральные изменения при фотолизе

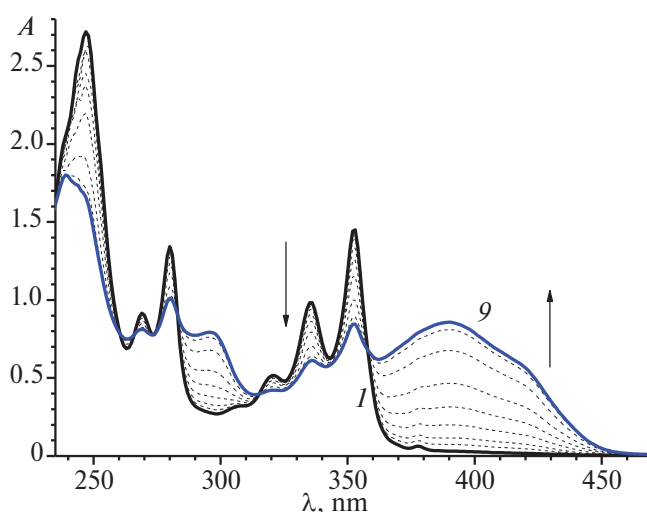


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора циклобутана **СВ10** (1.67×10^{-5} М) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность 1.07×10^{-10} эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (**1**) — 10 000 с (**9**).

диады и циклобутана светом с разной длиной волны были обработаны методом главных компонент (principal component analysis) [17, 27]. При анализе учитывался спектральный диапазон 260–470 нм с шагом 1 нм. На рис. 4 показан график счетов, на котором экспериментальные спектры представлены в базисе первых двух сингулярных векторов. Отмечены точки, соответствующие спектрам трех индивидуальных соединений и двух **ФС**. Спектры **ЕЕ** изомера диады **Д10** и циклобутана **СВ10** измерены экспериментально, спектр **ZE** изомера диады смоделирован с учетом спектра **Z-M1**, рассчитанного по методу Фишера [28].

Как видно на рис. 4, при фотолизе диады светом с $\lambda = 408$ нм (данные взяты из работы [16]) основные спектральные изменения, которые характеризует первая главная компонента (вектор p_1), связаны с реакцией **ФЦП**. Как отмечено выше, в этом случае реакция **ФЦП** протекает в необратимом режиме с количественным образованием циклобутана **СВ10**. В то же время в начале фотолиза диады **Д10** светом с длиной волны как 408 нм (кривая **1**), так и 316 нм (кривая **3**) графики идут между прямыми **ЕЕ–ZE** и **ЕЕ–СВ**, причем ближе к первой. Следовательно, под действием света в диаде протекают одновременно и реакция **ФИ**, и реакция **ФЦП**, причем вначале первая преобладает. Затем кривые плавно изгибаются в сторону точки **СВ**, до которой доходит только кривая **1**, рис. 4. Точка поворота на этой кривой соответствует квази-**ФС** $q-PS_{408}$, когда в реакции

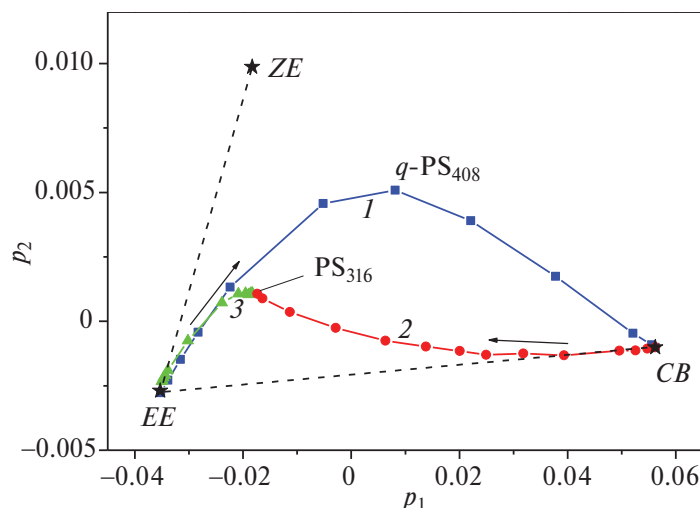


Рис. 4. График счетов — обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады **D10** светом с длиной волны 408 нм (1) и 316 нм (3) и циклобутана **CB10** светом с длиной волны 316 нм (2); спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2 . Отмечены точки, соответствующие экспериментальным спектрам *EE* изомера диады **D10**, циклобутана **CB10** (**CB**), ФС PS_{316} и квази-ФС $q-PS_{408}$, а также модельному спектру *ZE* изомера диады (см. текст); стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

ФИ достигается равновесие между четырьмя изомерами диады (схема 1) и реакция ФЦП становится спектрально более заметной.

При фотолизе диады **D10** светом с $\lambda = 316$ нм кривая 3 не доходит до точки **CB**, а останавливается по достижении “двойного” ФС PS_{316} . В этой же точке останавливается кривая 2, описывающая фотолиз циклобутана **CB10** таким же светом. Важно отметить, что начальный участок кривой 2 направлен по прямой *EE*–**CB**, что свидетельствует о раскрытии циклобутана именно в *EE* изомер диады, из которого он образуется. По мере накопления в реакционной смеси этого изомера начинает спектрально проявляться реакция *транс*–*цис* фотоизомеризации РЕQ-фотохромов, и кривая 2 на рис. 4 отклоняется в сторону *ZE* изомера, останавливаясь в точке PS_{316} .

График счетов для диады **D10** по форме похож на аналогичный график для диады **DoX** (рис. 4 в статье [17]), но имеет существенное отличие. Для обеих диад график фотолиза длинноволновым светом представляет собой дугообразную кривую, точка максимума на которой по вектору p_2 соответствует квази-ФС, $q-PS_{408}$ для диады **D10** и $q-PS_{442}$ для диады **DoX**. Для диады **D10** эта точка достигается гораздо раньше (между точками *EE* и *ZE*), чем для диады **DoX** (между точками *ZE* и *ZZ*). Положение точки квази-ФС зависит от концентраций разных хромофоров в смеси и опреде-

ляется соотношением квантовых выходов конкурирующих реакций, см. ниже.

При выводе кинетической схемы следует учесть, что при фотолизе как диады, так и циклобутана в реакционной смеси протекают одновременно четыре реакции ФИ, схема 1, и реакция ФЦП, схема 2, все реакции обратимы. Кроме того, в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диады происходит внутримолекулярный ПЭ от *транс*-изомера РЕQ-фотохрома к *цис*-изомеру, характерный для мультифотохромных систем [29]. Все эти процессы учитывает модифицированная система пяти дифференциальных уравнений (1)–(5) [17, 30]:

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t)(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - 2\varphi_{PCA}\varepsilon_t c_{EE} + \varphi_{RO}\varepsilon_{CB} c_{CB})I_0 F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd}) + \varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t))c_{ZE} + \varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t c_{EE} - (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd}) + \varphi_{ct}(\varepsilon_c + \varphi_{ETd}\varepsilon_t))c_{EZ} + \varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc}\varepsilon_t(1 - \varphi_{ETd})(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{ct}\varepsilon_c c_{ZZ})I_0 F, \quad (4)$$

$$dc_{CB}/dt = (2\varphi_{PCA}\varepsilon_t c_{EE} - \varphi_{RO}\varepsilon_{CB} c_{CB})I_0 F, \quad (5)$$

где ε_i — МПП соответствующего хромофора (*транс*- или *цис*-изомера РЕQ-фотохрома или циклобутана) на длине волны облучения; c_i — концентрация изомера диады или циклобутана; φ_{tc} и φ_{ct} — квантовые выходы реакций *транс*–*цис* и *цис*–*транс* ФИ РЕQ-

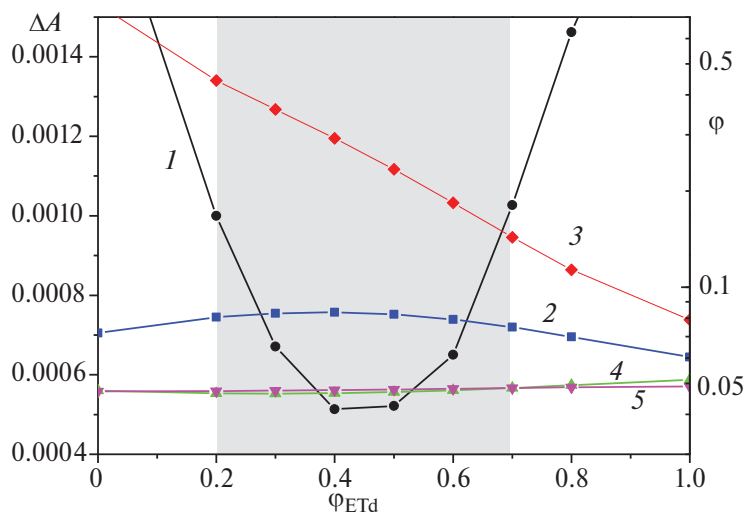


Рис. 5. Влияние эффективности переноса энергии ϕ_{ETd} в *ZE* и *ZE* изомерах диады **D10** на ошибку аппроксимации ΔA (левая ось, 1) и значения квантовых выходов реакций (правая ось) ϕ_{1c} (2), ϕ_{ct} (3), ϕ_{PCA} (4) ϕ_{RO} (5); выделена область значений $\Delta A < 0.001$.

фотохромов соответственно; ϕ_{PCA} и ϕ_{RO} — квантовые выходы реакций ФЦП и раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП); ϕ_{ETd} — квантовый выход ПЭ от *транс*-изомера РЕQ-фотохрома к *цис*-изомеру в *EZ* и *ZE* изомерах диады; I_0 — интенсивность света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ — фотокинетический фактор; оптическая плотность A определяется как

$$A = A_{EE} + A_{ZE} + A_{EZ} + A_{ZZ} + A_{CB}.$$

Эта кинетическая схема выведена при следующих условиях: реакции *транс-цис* и *цис-транс* ФИ РЕQ-фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами (ϕ_{1c} и ϕ_{ct}); в несимметричных *EZ* и *ZE* изомерах диады часть энергии (ϕ_{ETd}), поглощенной *E*-РЕQ изомером, переносится на *Z*-РЕQ изомер, приводя к его сенсibilизации; оставшаяся на *E*-РЕQ изомере часть энергии $(1 - \phi_{ETd})$ приводит к его изомеризации.

Возможность ПЭ мы оценивали по теории Фёрстера для диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ (FRET) [31]. Для свободно ориентированной модельной донорно-акцепторной пары, где *E*-**M1** является донором энергии, а *Z*-**M1** — акцептором, ранее был рассчитан радиус Фёрстера $R_0 = 1.76$ нм [17], который определяет расстояние между донором и акцептором, при котором донор потушен наполовину, т.е. $\phi_{ETd} = 0.5$.

Расстояние между РЕQ-фотохромами в *ZE* и *EZ* изомерах можно оценить исходя из результатов квантовохимических расчетов по теории функ-

ционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные нековалентные взаимодействия [21]. Минимальное расстояние между этиленовыми группами в свернутом конформере *EE* изомера диады **D10** с π -стэкингом равно 3.78 Å [21], максимальное расстояние в развернутом конформере — 20.20 Å. Поскольку для протекания реакции ФЦП необходимо расстояние между фотохромами не более 4.2 Å [32], и эта реакция наблюдается в *EE* изомере диады **D10**, очевидно, что существуют конформеры *ZE* и *EZ* изомеров, в которых РЕQ-фотохромовы находятся на расстоянии порядка нескольких ангстрем, что способствует внутримолекулярному ПЭ.

Квантовые выходы реакций находили путем численного интегрирования системы уравнений (1)–(5), при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = (\sum (A_{calc} - A_{exp})^2 / m)^{1/2}$, где A_{calc} — рассчитанная оптическая плотность, A_{exp} — измеренная оптическая плотность, m — число экспериментальных точек на кинетической кривой. Ошибка считалась приемлемой, если не превышала точность измерения оптической плотности (0.001).

Для определения границ изменения ϕ_{ETd} было изучено влияние этого параметра на ошибку аппроксимации и квантовые выходы реакций, причем для учета всех четырех квантовых выводов был проведен совместный анализ кинетики реакций при фотолизе диады длинноволновым светом (408 нм) и фотолизе циклобутана коротко-

волновым светом (316 нм). Полученные зависимости показаны на рис. 5.

Минимальная ошибка ΔA (0.00051) наблюдается при $\phi_{\text{ETd}} = 0.4$, при этом квантовые выходы реакций равны $\phi_{\text{ic}} = 0.083$, $\phi_{\text{ct}} = 0.29$, $\phi_{\text{PCA}} = 0.047$, $\phi_{\text{RO}} = 0.048$. В диапазоне ошибки $\Delta A < 0.001$, что соответствует изменению величины ϕ_{ETd} в пределах 0.2–0.7, средние значения квантовых выходов реакций практически совпадают с таковыми в точке минимума ошибки: $\phi_{\text{ic}} = 0.081$, $\phi_{\text{ct}} = 0.28$, $\phi_{\text{PCA}} = 0.047$, $\phi_{\text{RO}} = 0.048$, при этом стандартное отклонение равно 3.9% для ϕ_{ic} , 41% для ϕ_{ct} , 1.6% для ϕ_{PCA} и 0.8% для ϕ_{RO} .

Ранее в работе [17] для диады **DoX** оптимальное значение ϕ_{ETd} определялось только по данным фотолиза длинноволновым светом, без учета реакции ретро-ФЦП. По аналогии с диадой **D10** мы для диады **DoX** также провели совместный анализ кинетики реакций при фотолизе диады длинноволновым светом (442 нм) и фотолизе циклобутана коротковолновым светом (316 нм). При этом найдено оптимальное значение $\phi_{\text{ETd}} = 0.44$ и получены следующие квантовые выходы реакций: $\phi_{\text{ic}} = 0.14$, $\phi_{\text{ct}} = 0.30$, $\phi_{\text{PCA}} = 0.019$, $\phi_{\text{RO}} = 0.087$. Эти значения в пределах 4% совпадают с полученными ранее, за исключением квантового выхода ϕ_{PCA} , который уменьшился на 27% [17].

Как отмечено выше, сочетание квантовых выходов ϕ_{ic} и ϕ_{PCA} определяет положение точки квази-ФС на графике счетов при фотолизе диады длинноволновым светом, когда реакция ФЦП протекает в необратимом режиме. Диада **DoX**, по сравнению с диадой **D10**, имеет большее значение ϕ_{ic} (0.14 по сравнению с 0.083), но меньшее значение ϕ_{PCA} (0.019 по сравнению с 0.047), поэтому точка квази-ФС для диады **DoX** находится дальше по шкале второго вектора p_2 (между точками **ZE** и **ZZ**, рис. 4 в статье [17]), чем для диады **D10** (между точками **EE** и **ZE**, рис. 4 в этой статье).

Согласно механизму преддиссоциации, реакция ретро-ФЦП начинается с переноса энергии от возбужденного бокового заместителя на циклобутановое ядро, что приводит к разрыву одной C—C σ -связи ядра и образованию тетраметилового бирадикального интермедиата (**BI**) [18]. Квантовый выход образования **BI** $\phi_{\text{BI}} = \phi_{\text{ET}}$. Разрыв второй C—C σ -связи в **BI** приводит к полному раскрытию цикла и образованию двух замещенных этиленов (в случае циклобутанов **CB10** и **СВоХ** образуются диады с двумя РЕQ-фрагмен-

тами). Если бы это был единственный канал превращения **BI**, то наблюдалось бы равенство $\phi_{\text{RO}} = \phi_{\text{BI}} = \phi_{\text{ET}}$, однако реально $\phi_{\text{RO}} < \phi_{\text{ET}}$. Для объяснения этого факта было предположено, что только часть **BI** подвергается полному раскрытию цикла, а основная часть **BI** циклизуется обратно в циклобутан в результате геминальной рекомбинации радикалов, в таком случае отношение $\phi_{\text{RO}}/\phi_{\text{ET}}$ дает фактор распределения α [18]. Для **CB10** $\phi_{\text{ET}} = 0.68$, откуда $\alpha = 0.071$, для **СВоХ** получена верхняя граница $\phi_{\text{ET}} < 0.95$, откуда получаем нижнюю границу $\alpha > 0.092$.

Другое возможное объяснение несовпадения значений ϕ_{RO} и ϕ_{BI} состоит в том, что до образования **BI** существует еще один канал потери энергии возбуждения (кроме ПЭ), тогда $\phi_{\text{BI}} < \phi_{\text{ET}}$, что приводит к неравенству $\phi_{\text{RO}} < \phi_{\text{ET}}$. В любом случае только некоторая часть энергии возбуждения расходуется на реакцию ретро-ФЦП, а величина квантового выхода ПЭ ϕ_{ET} ограничивает возможное значение квантового выхода реакции ϕ_{RO} .

Циклобутаны **CB10** и **СВоХ** имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра и различаются только мостиковыми группами, связывающими два хинолиновых заместителя с противоположной стороны от пиренильных заместителей (схема 2): в **CB10** это декаметиленовая группа, в **СВоХ** — орто-ксилиленовая группа. Очевидно, разные дистальные группы приводят к разной структуре циклобутанов **CB10** и **СВоХ**, причем это различие возникает на этапе образования циклобутанов из соответствующих диад. Циклобутаны образуются из свернутых конформеров *EE* изомеров диад, которые стабилизированы за счет π -стэкинг взаимодействия *транс*-(*E*-) изомеров РЕQ фотохромов [17, 21], и раскрываются именно в *EE* изомеры, как свидетельствует метод главных компонент, рис. 4. Протекание реакции ФЦП и ретро-ФЦП по одному и тому же пути следует из достижения одного и того же ФС при облучении как циклобутана, так и диады светом 316 нм, рис. 4, кривые 2 и 3, а также из цикличности спектральных изменений при попеременном облучении светом с разной длиной волны, см. ниже рис. 6.

Если бы реакция раскрытия циклобутана протекала по другому пути (не по горизонтальному, а по вертикальному рассечению четырехчленного цикла на схеме 2), это означало бы реакцию метатезиса с образованием других новых продуктов распада, ковалентно-несвязанных этиленов —

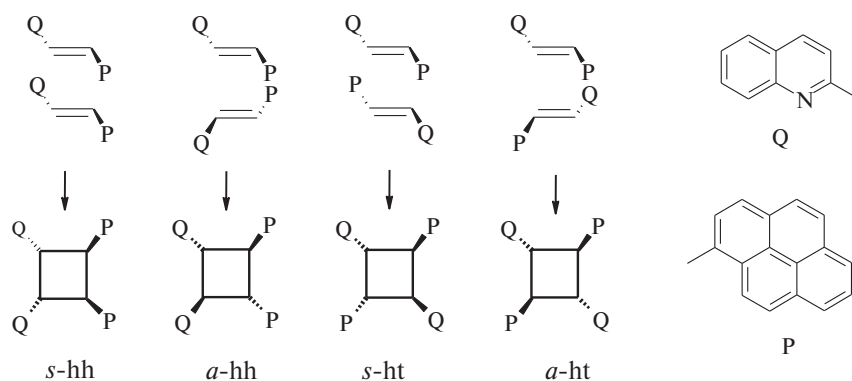


Схема 4. Возможное расположение двух РЕФ фотохромов перед реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения, приводящее к образованию соответствующих изомеров тетразамещенного циклобутана.

1,2-ди(пиренил-1)этилена и 1,2-ди(хинолил-2)этилена. В этом случае реакция ретро-ФЦП протекала бы необратимо, поскольку новая реакция ФЦП между новыми этиленами имеет межмолекулярный характер (в отличие от мономолекулярного характера в диаде) и невозможна при используемых небольших концентрациях реагентов ($\sim 10^{-5}$ М). Кроме того, появление в реакционной смеси новых хромофоров, имеющих другие спектры поглощения, привело бы к отклонению графика счетов в методе главных компонент (рис. 4) из плоскости двух сингулярных векторов, что противоречит экспериментальным данным.

В реакции ФЦП не участвуют *EZ*, *ZE* и *ZZ* изомеры диады, содержащие *цис*-(*Z*-) изомеры РЕФ фотохромов, поскольку в таком случае начальный участок кривой 2 на рис. 4 был бы направлен под углом к прямой *EE*–*СВ*, что также противоречит экспериментальным данным.

Теоретически, в реакции ФЦП двух (свободных) *транс*-(*E*-) изомеров РЕФ фотохрома возможно образование четырех изомеров циклобутана, схема 4. Если два РЕФ фотохрома перед реакцией ФЦП ориентированы “голова-к-голове” (head-to-head, hh), как показано для свернутых конформеров диад на схеме 2, то в циклобутане пиреновые заместители оказываются в положениях 1,2 четырехчленного кольца, по одну сторону кольца в *син*-изомере *s*-hh или по разные стороны кольца в *анти*-изомере *a*-hh, схема 4. Аналогично, если два РЕФ фотохрома перед реакцией ФЦП ориентированы “голова-к-хвосту” (head-to-tail, ht), то в циклобутане пиреновые заместители оказываются в положениях 1,3 четырехчленного кольца, при этом образуются два других изомера циклобутана, *син*-голова-к-хвосту *s*-ht или *анти*-

голова-к-хвосту *a*-ht, схема 4. По ориентации заместителей относительно плоскости циклобутанового кольца *s*-hh и *s*-ht представляют собой *rect* изомеры, а *a*-hh и *a*-ht – *rtct* изомеры 1,2,3,4-тетразамещенного циклобутана.

Наличие мостиковых групп, связывающих РЕФ фотохромы в диадах **D10** и **DoX**, ограничивает набор возможной ориентации этих фотохромов перед реакцией ФЦП и возможных изомеров циклобутанов. В диаде **DoX** с короткой жесткой *орто*-ксилиленовой группой возможно образование только *s*-hh изомера циклобутана **СВoX**. Более длинная и гибкая декаметиленовая группа в **D10** допускает более далекое расположение РЕФ фотохромов друг от друга, приводящее к образованию *a*-hh и *a*-ht изомеров циклобутана **СВ10**, схема 4. Однако это менее вероятное направление реакции ФЦП, поскольку в этом случае соответствующие конформеры диады **D10** будут менее стабильны вследствие ослабленного π -стэкинг взаимодействия между РЕФ фотохромами. Изомер *s*-ht можно исключить, поскольку в этом случае декаметиленовая цепочка должна проходить через циклобутановое кольцо.

Четырехчленное кольцо является неплоским, поэтому, кроме разных изомеров, возможны разные конформеры с аксиальным и экваториальным положением заместителей, как это показано на схеме 5 для *rect* изомера циклобутана. Переход между такими конформерами происходит вследствие инверсных колебаний циклобутанового кольца. Ковалентное связывание хинолиновых заместителей в циклобутанах может затруднить инверсные колебания и стабилизировать конформеры, в которых два вицинальных пиреновых заместителя находятся на разном расстоянии друг

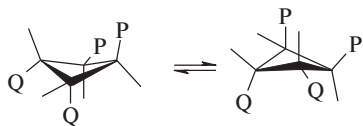


Схема 5. Возможные конформеры *rcff* изомера циклобутана с аксиальным и экваториальным положением заместителей.

от друга и поэтому по-разному взаимодействуют. Возможно, *s-hh* изомер циклобутана **СВоХ** существует в виде разных конформеров: в одном конформере пиренильные заместители удалены друг от друга и слабо взаимодействуют, что проявляется в спектре флуоресценции; в другом конформере заместители сближены, и сильное взаимодействие между ними приводит к искажению спектра поглощения и полному тушению флуоресценции. Выяснение причины различий в свойствах циклобутанов **СВ10** и **СВоХ**, имеющих близкие структуры (схема 2), требует дальнейших исследований.

Недавно было показано, что бифотохромные диады, образующие циклобутаны под действием света, можно рассматривать как новый класс фотохромов, функционирующих по механизму реакции ФЦП [18, 30]. В этом случае диада является открытым, а циклобутан — закрытым изомером фотохрома нового типа. Отметим, что соотношение между спектральными свойствами изомеров таких фотохромов можно легко предсказать, по-

скольку эти свойства определяются размерами π -систем ароматических заместителей [30].

Учитывая, что и диада **D10**, и циклобутан **СВ10** обладают флуоресцентными свойствами, причем их спектры излучения существенно различаются, фотохромная пара “**D10**—**СВ10**” может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереклещателя (ФП) [12]. ФП должен под действием света обратимо переключаться между двумя состояниями, поэтому доступный синтетически, но не доступный фотохимически *EE* изомер диады **D10** не подходит в качестве одного из состояний ФП. В то же время, как видно на рис. 4, в качестве состояний ФП могут быть использованы PS_{316} и циклобутан **СВ10**. Оба эти состояния достижимы фотохимически в обратимом режиме при облучении светом с разной длиной волны.

На рис. 6 показана работа флуоресцентного ФП в случае, когда исходным состоянием является циклобутан **СВ10**. Спектр *I* (рис. 6) представляет собой спектр флуоресценции циклобутана; спектр возбуждения флуоресценции которого (рис. 6, спектр 3) совпадает со спектром поглощения (см. рис. 1). При облучении циклобутана светом 316 нм происходит фотоиндуцированное раскрытие циклобутана в диаду (реакция ретро-ФЦП). Как отмечалось выше, из-за обратимости реакции ФЦП циклобутан не полностью превра-

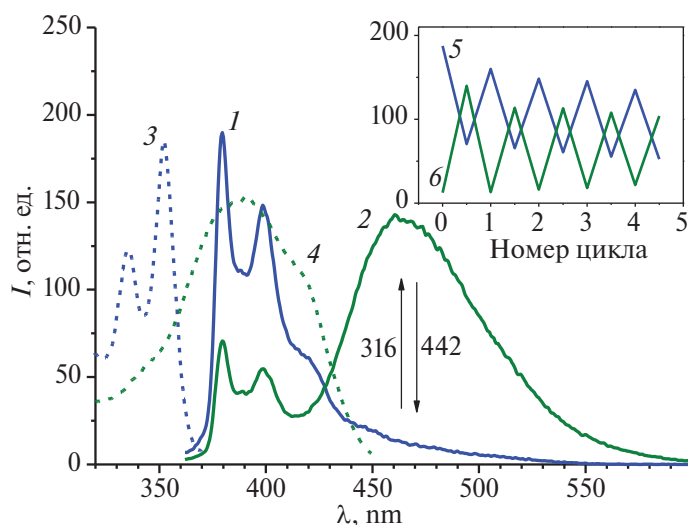


Рис. 6. Спектры флуоресценции (возбуждение при 352 нм): циклобутан **СВ10** (*I*), тот же образец после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 3000 с (*2*); спектры возбуждения флуоресценции: циклобутан **СВ10** (*3*, наблюдение при 380 нм), после облучения светом с длиной волны 316 нм в течение 3000 с (*4*, наблюдение при 465 нм, спектр уменьшен в 2 раза). Вставка: изменение интенсивности флуоресценции образца (возбуждение при 352 нм) на длинах волн: 380 нм (*5*) и 465 нм (*6*) при попеременном облучении светом с длинами волн 316 нм в течение 3000 с и 442 нм в течение 500 с.

щается в диаду под действием света 316 нм, а образуется PS_{316} , см. рис. 4. Спектр флуоресценции PS_{316} (рис. 6, спектр 2) представляет собой сумму спектров эмиссии циклобутана и диады, причем последняя вносит основной вклад в длинноволновую полосу спектра эмиссии PS_{316} ; при наблюдении на длине волны 465 нм спектр возбуждения флуоресценции PS_{316} (рис. 6, спектр 4) совпадает со спектром поглощения диады.

Как видно на вставке на рис. 6, при облучении светом с разной длиной волны (316 и 442 нм) интенсивность флуоресценции образца на двух каналах считывания (на длинах волн 380 нм и 465 нм) изменяется антибатно, что соответствует двухканальному цветокоррелированному флуоресцентному ФП [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВоХ**, которые имеют одинаковые заместители у четырехчленного ядра, но различаются мостиковыми группами, связывающими два хинолиновых заместителя: в **CB10** это декаметиленовая группа, в **СВоХ** — *орто*-ксилиленовая группа. Эти циклобутаны образуются из соответствующих бифотохромных диад в реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Спектрально-люминесцентные свойства циклобутана **CB10** близки к таковым для модельного 1-метилпирена. В циклобутане **СВоХ** искажена колебательная структура спектров поглощения, а спектр возбуждения флуоресценции не совпадает со спектром поглощения, что выявляет взаимодействие пиреновых заместителей в основном S_0 состоянии. Выявленные различия в свойствах дипиренилциклобутанов **CB10** и **СВоХ**, очевидно, обусловлены различием дистальных заместителей (мостиковых групп между двумя хинолиновыми заместителями), что приводит к различию в структуре соединений и требует дальнейших исследований.

Под действием света в обоих циклобутанах **CB10** и **СВоХ** наблюдается перенос энергии (ПЭ) от пиренильных заместителей на циклобутановые ядра, для **CB10** квантовый выход (эффективность) ПЭ $\Phi_{ET} = 0.68$, для **СВоХ** получена оценка верхней границы $\Phi_{ET} < 0.95$. ПЭ инициирует реакции раскрытия четырехчленных циклов (ретро-ФЦП), которые происходят с довольно низкими квантовыми выходами $\Phi_{RO} < 0.1$.

Полученные данные интерпретированы в рамках механизма преддиссоциации для реакции ретро-ФЦП: ПЭ приводит сначала к разрыву одной C—C σ -связи циклобутана и образованию тетраметиленового бирадикального интермедиата **VI**, который может далее или циклизироваться обратно в циклобутан, или полностью раскрыться в диаду в результате разрыва второй C—C σ -связи. Поскольку $\Phi_{RO} < \Phi_{ET}$, предположено, что основная часть **VI** циклизуется обратно в циклобутан в результате геминальной рекомбинации радикалов.

Исследованные циклобутаны и соответствующие диады являются примерами фотохромов нового типа, которые работают по механизму реакции ФЦП и для которых циклобутан является закрытым изомером, а диада — открытым изомером. Показано, что благодаря своим флуоресцентным свойствам, фотохромная пара “**D10**—**CB10**” может функционировать в качестве двухканального цветокоррелированного флуоресцентного фотопереключателя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.м.н. С.А. Товстуну, к.х.н. Т.П. Мартыанову и к.ф.м.н. В.Б. Назарову за обсуждение результатов работы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания № 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkus M., Janssen R.A.J., Meskers S.C.J. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 17. P. 4828.
2. Margulies E.A., Shoer L.E., Eaton S.W., Wasielewski M.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 23735.
3. Long S., Wang Y., Vdovic S., Zhou M., Yan L., Niu Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 18567.
4. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Majima T. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 7208.
5. Wang S., Bohnsack M., Megow S., Renth F., Temps F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 2080.
6. Kucukoz B., Adinarayana B., Osuka A., Albinsson B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 16477.
7. Letrun R., Lang B., Yushchenko O., Wilcken R., Svehkarev D., Kolodieznyi D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 30219.

8. Chahal M.K., Liyanage A., Gobeze H.B., Payne D.T., Ariga K., Hill J.P., D'Souza F. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 3855.
9. Liang C.K., Desvergne J.P., Bassani D.M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2014. V. 13. P. 316.
10. Perrier A., Maurel F., Jacquemin D. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1173.
11. Doddi S., Ramakrishna B., Venkatesha Y., Bangl P.R. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 56855.
12. Kim D., Park S.Y. // Optical Mater. 2018. P. 1800678.
13. Szacilowski K. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3481.
14. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
15. Andreasson J., Pischel U. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. P. 213695.
16. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Гак В.Ю., Гринева И.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
17. Будыка М.Ф., Лу В.М., Гавришова Т.Н. // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58, С. 77.
18. Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Tovstun S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 24137
19. Bera S., Bera A., Banerjee D. // Org. Lett. 2020. V. 22. P. 6458.
20. Sahu K.B., Ghosh S., Banerjee M., Maity A., Mondal S., Paira R. et al. // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. P. 94.
21. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Дозмо-ров С.А. // Изв. АН. Сер.хим. 2023. Т. 72. С. 2013.
22. Winnik F.M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 587.
23. Siu H., Duhamel J. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 15301.
24. Seixas de Melo J., Costa T., Francisco A., Macanita A.L., Gago S., Goncalves I.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1370.
25. Dong D.C., Winnik M.A. // Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. P. 17.
26. Seixas de Melo J., Costa T., Miguel M.G., Lindman B., Schillen K. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 12605.
27. Pomerantsev A.L., Chemometrics in Excel. Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 2014.
28. Fischer E. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3704.
29. Perrier A., Maurel F., Jacquemin D. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 1173.
30. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Tovstun S.A. // Spectr. Acta Part A. 2024. V. 320. P. 124666.
31. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
32. Chung J.W., You Y., Huh H.S., An B.K., Yoon S.J., Kim S.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. P. 8163.

SPECTRAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRENYLCYCLOBUTANES FORMED IN THE [2+2]-PHOTOCYCLOADDITION REACTION FROM BIPHOTOCHROMIC DYADS

M. F. Budyka^{a,*}, V. M. Li^a, T. N. Gavrishova^a

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS

Chernogolovka, Russia

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

The properties of dipyrenylcyclobutanes **CB10** and **CBoX**, which are products of the [2+2]-photocycloaddition reaction (PCA) of the corresponding biphotochromic dyads **D10** and **DoX**, have been studied. The absorption and fluorescence spectra of cyclobutane **CBoX** revealed the presence of different types of pyrene substituents, with strong and weak interactions in the ground S_0 and excited S_1 states. In both cyclobutanes, energy transfer (ET) from the pyrenyl substituents to the cyclobutane rings is observed, initiating the cyclobutane opening reaction (retro-PCA), which occurs via a predissociation mechanism. The photochromic pair “**D10-CB10**” is an example of a new type of photochrome operating by the mechanism of the PCA reaction and can function as a two-channel color-correlated fluorescent photoswitch.

Keywords: biphotochromic dyad, [2+2]-photocycloaddition, cyclobutane, pyrene, fluorescence, energy transfer, predissociation, photoswitch

УДК 544.478 + 546.281:261+546.92

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА СО НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО КАРБОНИТРИДА ТИТАНА И ПАЛЛАДИЯ

© 2025 г. Н. Н. Вершинин^{1, *}, И. Л. Балихин^{1, 2}, Е. Н. Кабачков^{1, 2}, Е. Н. Куркин^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: vernik@icp.ac.ru, vernikk20@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 08.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

Синтезирован катализатор СО на основе TiO_2 с добавками 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и 10 мас. % Pd. Катализатор исследован методами ПЭМ, СРД и РФЭС. Исследовано влияние УФ-излучения на каталитические свойства, и проведены долговременные испытания в течение 100 дней. Найдено, что УФ-излучение увеличивает скорость реакции окисления СО, снижает энергию активации константы скорости реакции и повышает долговременную стабильность каталитических свойств. Определена энергия активации константы скорости реакции в диапазоне температур от 288 до 308 К, которая равна 23 ± 1 кДж/моль при УФ-освещении катализатора. Катализатор имеет хорошие перспективы использования в фотокаталитических воздухоочистителях.

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

DOI: 10.31857/S0023119325010056 EDN: SPMHXO

ВВЕДЕНИЕ

В фотокаталитических системах воздуха от токсичных газов, вирусов и бактерий в качестве активного материала используют диоксид титана [1–13]. На чистом диоксиде титана фотокаталитическая очистка воздуха от СО не эффективна при комнатной температуре. Ранее нами были исследованы катализаторы СО для систем очистки воздуха, включающие кластеры каталитического металла (Pd, Pt) на поверхности наноалмаза (ND), β -SiC, TiN и TiC_xN_y [4–8], обладающих структурным подобием к палладию и платине. Задачей данной работы является исследование влияния ультрафиолетового облучения (УФ) на каталитические свойства и исследование долговременной стабильности каталитических свойств катализатора на основе TiO_2 с добавками плазмохимического $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$, включающего кластеры Pd, с целью оценки перспективности его применения в фотокаталитических системах очистки воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки исходных материалов

Порошок $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ был получен по методике, описанной нами ранее [8]. В качестве диоксида титана

использовали TiO_2 , производимый заводом “Крымский титан” (Россия). Так как большинство диоксидов титана со структурой анатаза производятся по сульфатной технологии, они содержат на поверхности значительное количество сульфатов в виде соединения TiOSO_4 . С целью очистки поверхности диоксида от сульфатов коммерческий диоксид титана выдерживали при 60°C 24 ч в 30%-ном водном растворе NH_4OH , а затем многократно отмывали дистиллированной водой от продуктов реакции и сушили при 90°C. После высушивания диоксид титана прокачивали при 360°C в течение 3 ч. На рис. 1 приведены данные РФЭС исследования, которые показали отсутствие сульфатов на поверхности диоксида титана.

Методика синтеза катализатора

После анализа данных по измерению удельной поверхности и данных РФА найдено, что средний размер частиц $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ близок 20 ± 4 нм, а удельная поверхность TiO_2 близка к 300 ± 20 м²/г со средним размером кристаллитов 6–8 нм. Для получения катализатора был использован метод формирования кластеров палладия на поверхности частиц носителя в водном растворе, содержащем хлорид палладия и

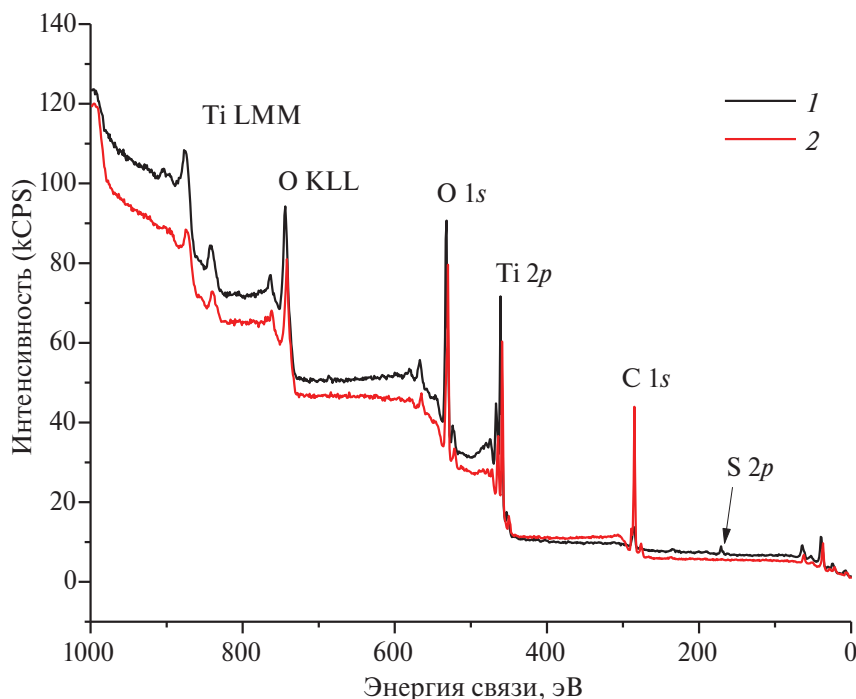


Рис. 1. РФЭС спектры диоксида титана. 1 — до обработки, 2 — после обработки при 60 °C 24 ч в 30%-ном водном растворе NH_4OH .

восстановитель — формиат лития LiCOOH , описанный нами ранее [8].

Состав полученного катализатора: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd.

После синтеза получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину, спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 90 °C в течение 8 ч. Пластины с катализатором дополнительно прокаливали при 150 °C в течение двух часов. При приготовлении водной суспензии TiO_2 , $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ и катализатора использовали ультразвуковой (УЗ) гомогенизатор марки HD 3200. Для исследования были приготовлены два типа пластин: 1 тип — 2 пластины с габаритами 200 × 50 × 6 мм с общей массой катализатора, равной 500 ± 10 мг, 2 тип — пластина с габаритами 14 × 14 × 6 мм с массой катализатора, равной 5 ± 0.5 мг.

Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора

Изотермы адсорбции/десорбции азота и измерение удельной поверхности образцов методом БЭТ получали при температуре жидкого азота (77 K) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы были кондиционированы при 573 K в среде гелия на станции дегазации FloVacDegasser в течение 3 ч непосредственно перед измерениями. Спектры

рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02, применяя $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154056$ нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора с кластерами Pd, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS PHOIBOS 150 MCD-9 с рентгеновским источником с магниевым анодом (Mg $\text{K}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ). Для взвешивания реактивов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

Методика исследования каталитических свойств

Исследование каталитических свойств катализатора CO проводили в измерительной камере из нержавеющей стали объемом 330 дм³ для исследования катализатора с массой 500 мг и камере объемом 1.6 дм³ для исследования катализатора с массой 5 мг. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ-лампу PL-L 36W 2G11 UV-A (Philips) в измерительной камере 330 дм³ и УФ-светодиод CUN6AF1B (Seulviosys, Korea) в камере 1.6 дм³. Для измерения интенсивности УФ-излучения светодиода вблизи образца с катализатором использовали сенсор GUYA (GenicomCo., Ltd., Korea). Световая мощность УФ-излучения на образце массой 5 мг составляла 0.15 ± 0.2 Вт/см². Для образца массой 500 мг расчетное значение мощности УФ-излучения

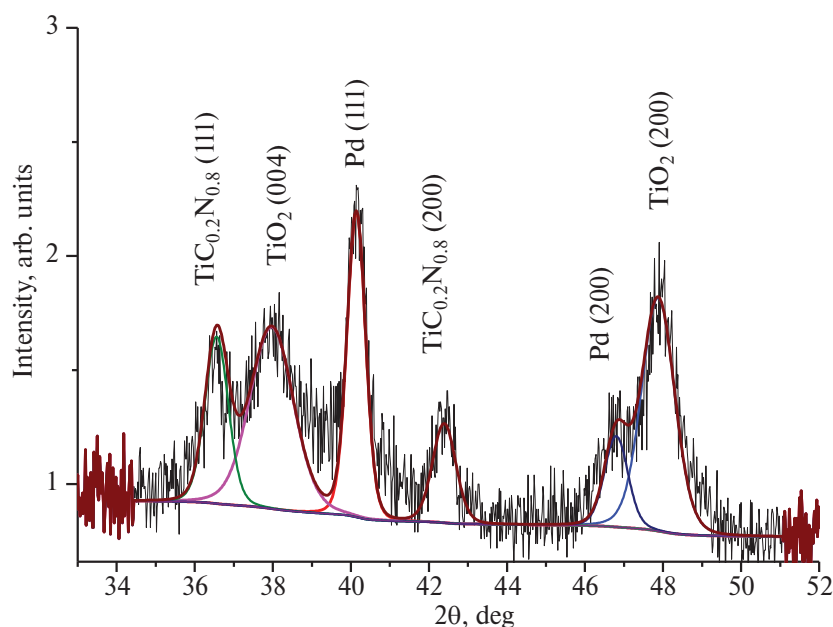


Рис. 2. Дифрактограмма катализатора: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd.

равно 0.015 ± 0.005 Вт/см². Максимум интенсивности УФ-излучения был близок к 365 нм, причем для УФ-светодиода спектр излучения достаточно узкий и ширина его не превышает 6 нм, а для УФ-лампы спектр более широкий, по сравнению со светодиодом, и лежит в пределах от 350 до 400 нм.

Исследование каталитических свойств проводили следующим образом: в испытательную камеру впрыскивали необходимый объем смеси СО с воздухом, поддерживая в течение 600 с концентрацию СО 150 ± 10 мг/м³ с заданной влажностью. Затем включали вентилятор, находящийся в испытательной камере, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором. После снижения концентрации СО за счет каталитической реакции до уровня 100 мг/м³ регистрировали показания сенсоров. Испытательная камера снабжена сенсорами СО, СО₂, влажности и температуры (RH/T). В качестве сенсоров использовали: сенсор СО NAP-505 (Nemoto), сенсор СО₂MSH P/CO₂/NC/5/V/P (Dynamet), сенсор влажности и температуры марки SHT75 (Sensirion).

Результаты исследования физико-химических свойств катализатора

На рис. 2 приведены результаты рентгеновских исследований катализатора следующего состава: 80 мас. % TiO_2 + 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ + 10 мас. % Pd. Из рентгеновских данных было найдено, что область когерентного рассеяния кластеров (ОКР) Pd близка к 12 ± 3 нм.

На рис. 3 приведены результаты исследований катализатора методом РФЭС с примером разложения на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров.

В спектрах уровня $\text{Pd}3d$ можно обнаружить три основных пика с энергиями связи $\text{Pd}3d_{5/2}$, составляющими 335.4, 336.5 и 337.8 эВ. Обнаруженные сигналы в спектрах хорошо соответствуют данным из литературы [8] и указывают на присутствие палладия в металлическом состоянии с энергией связи $\text{Pd}^0 = 335.4$ эВ ($\text{Pd}3d_{5/2}$). Расщепление спин-орбитали между уровнями $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Pd}3d_{3/2}$ составляет 5.26 эВ. Пик палладия с энергией связи около 336.5 эВ, обнаруженный в спектрах исходного образца катализатора, вероятно, связан с оксидом палладия (II), который, скорее всего, образовался в процессе хранения образцов на воздухе. Пик с энергией связи 337.8 эВ можно отнести к состоянию Pd^{4+} , например в соединении PdO_2 или в кластерах, локализованных на дефектах поверхности носителя [8]. Доля Pd^0 в исходном образце катализатора составляет 86.7%, а в обработанных образцах УФ (при 303 К 72 ч) 89.4% и в смеси воздуха и 3 об. % H_2 (303 К 72 ч) 91.2%.

Эти результаты, представленные в статье [8], являются значимыми для понимания химических процессов и свойств катализаторов. Они подчеркивают важность изучения структуры и характеристик палладия в различных окислационных состояниях для оптимизации катализаторов и повышения их эф-

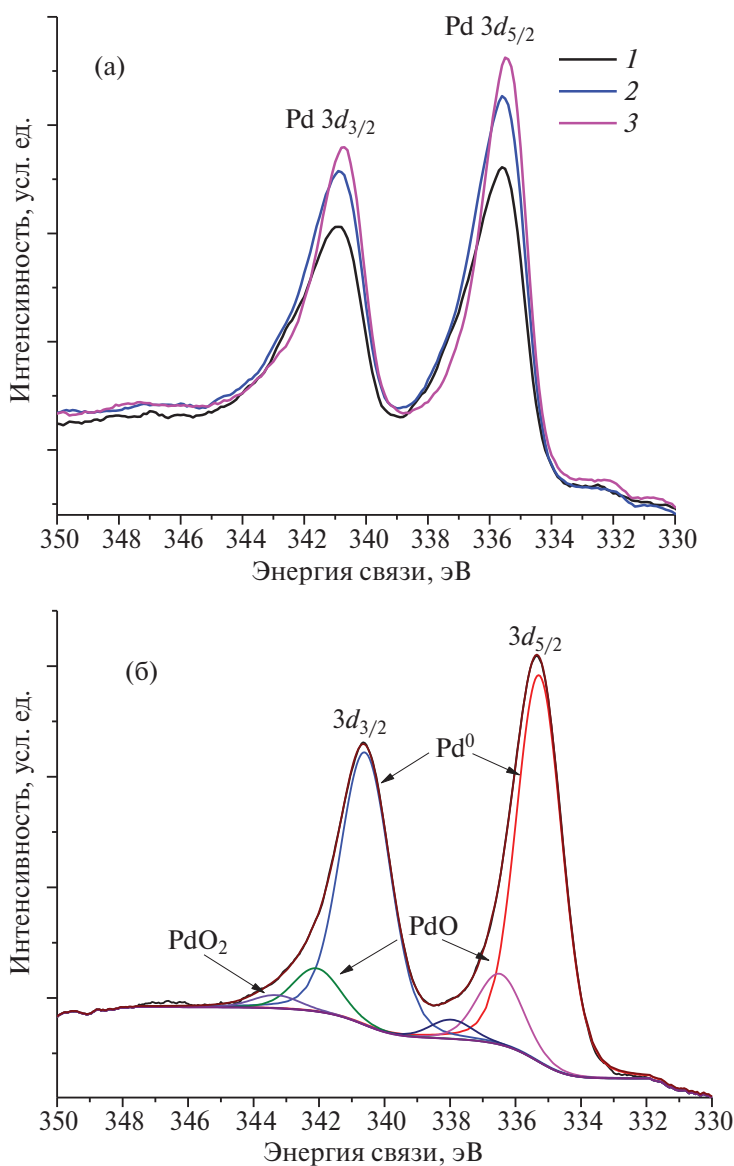


Рис. 3. РФЭ-спектры области Pd3d поверхности кластера Pd для катализатора: 80 мас. % TiO₂+10 мас. % TiC_{0.2}N_{0.8}+10 мас. % Pd. (а) В области Pd3d при разной обработке: 1 – исходный образец через 100 дней после синтеза катализатора, 2 – обработанный УФ, 3 – выдержанный в смеси воздуха и 3 об. % H₂; (б) разложение на индивидуальные компоненты образца 2, обработанного УФ.

фективности в химических реакциях окисления СО кислородом воздуха.

Результаты исследования каталитических свойств катализатора

При снижении концентрации СО в измерительной камере одновременно происходит возрастание концентрации СО₂ за счет необратимой реакции окисления СО кислородом воздуха ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$) на поверхности катализатора.

Зависимость концентрации СО от времени в испытательной камере с катализатором описывается уравнением (1):

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

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

В табл. 1 приведены результаты исследования, полученные после обработки экспериментальных данных для образца с массой 5 мг в диапазоне температур от 288 до 308 К и относительной влажности газовой смеси $25 \pm 5\%$.

После обработки экспериментальных данных было найдено, что энергия активации константы скорости реакции без освещения УФ равна

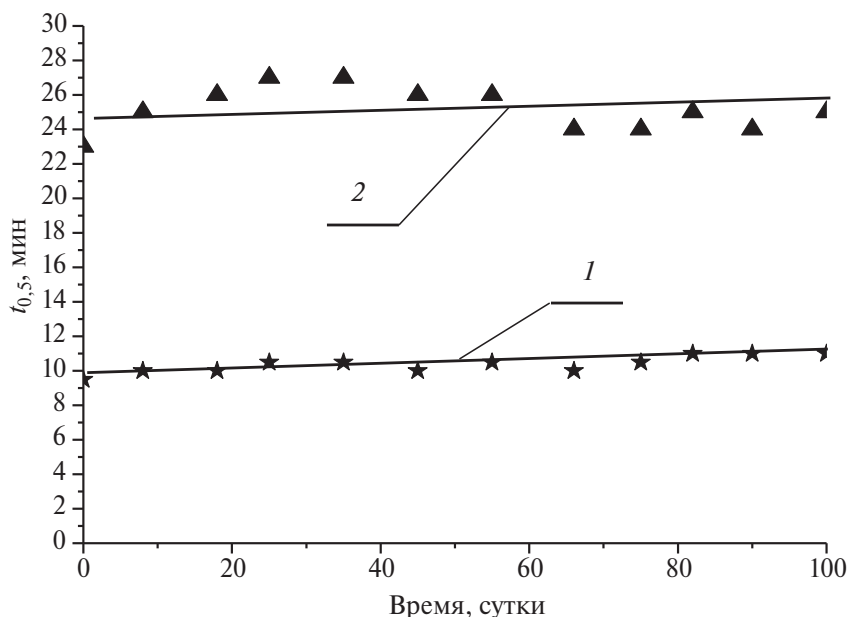


Рис. 4. Зависимость $t_{0,5}$ от времени испытаний при температуре 303 ± 2 К. 1 — катализатор массой 5 мг, 2 — катализатор массой 500 мг.

Таблица 1. Температурная зависимость k_X/k_{298} катализатора

$1000/T$	3.47	3.39	3.35	3.30	3.25
Катализатор без освещения УФ	0.82	1	1.17	1.31	1.56
Катализатор при освещении УФ	1.62	1.95	2.19	2.5	2.98

k_{298} — константа скорости реакции без освещения УФ поверхности катализатора, через 2 ч после отключения освещения при 295 К.

25 ± 1 кДж/моль, а при освещении УФ энергия активации равна 23 ± 1 кДж/моль. Нетрудно заметить, что при УФ-освещении скорость реакции увеличивается в 2 раза.

На рис. 4 приведены результаты испытаний катализаторов в течение 100 дней.

$t_{0,5}$ — время, в течение которого концентрация снижается в 2 раза. Температура пластин с катализатором во время долговременных испытаний равна 303 ± 2 К при относительной влажности газовой смеси $25 \pm 5\%$. Без длительного освещения в течение 100 дней УФ $t_{0,5}$ возрастает в 2 раза через 100 дней, а при постоянном освещении пластин изменение $t_{0,5}$ за 100 дней не превышают 30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований было найдено, что постоянное освещение УФ пластин с катализатором приводит к стабилизации характе-

ристик. Если катализатор длительное время не подвергается УФ-излучению, то происходит снижение скорости реакции окисления СО на катализатора. Можно выделить несколько причин, по которым происходит ухудшения характеристик катализатора:

- с течением времени поверхность кластеров палладия окисляется с образованием оксидов палладия;

- возможно также укрупнение конгломератов частиц катализатора, а это будет приводить к блокировке части кластеров палладия от молекул СО и O_2 .

УФ-излучение, вероятно, препятствует укрупнению конгломератов частиц катализатора, сохраняя открытость кластеров палладия для молекул СО и O_2 . При воздействии УФ-излучения и наличии на поверхности молекул воды происходит разложение молекул на H^+ и OH^- , а на диоксиде титана образуются электроны и дырки, которые реагируют с H^+ и OH^- с образованием молекул водорода, кислорода и частично атомарного кислорода. Более детально процессы разложения воды на диоксиде титана описаны в обзорах [9, 10]. Образующийся водород восстанавливает оксид палладия до металла. Таким образом, УФ-излучение очищает поверхность кластера палладия от оксидов палладия и способствует стабилизации пористости катализатора. Увеличение скорости реакции при УФ-облучении связано с небольшим снижением энергии активации скорости реакции. Снижение энергии активации, вероятно, связано с повышением концентрации атомарного

кислорода, который и снижает энергию активации. В работе [11] исследовали реакцию окисления СО при воздействии УФ-излучения в тонких слоях диоксида титана с кластерами Pt, и было обнаружено резкое увеличение скорости реакции при УФ-излучении. В результате расчета на основе экспериментальных исследований было найдено, что в расчете на 1 г палладия в катализаторе при 303 К катализатор обеспечит при объеме помещения $17 \pm 3 \text{ м}^3$ снижение концентрации СО в течение 1 ч в 2 раза.

ВЫВОДЫ

Синтезирован катализатор СО на основе TiO_2 с добавками 10 мас. % $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_0$ и 10 мас. % Pd. Исследовано влияние УФ-излучения на каталитические свойства, и проведены долговременные испытания в течение 100 дней. Найдено, что УФ-излучение увеличивает скорость реакции окисления СО, снижает энергию активации константы скорости реакции и повышает долговременную стабильность каталитических свойств. Определена энергия активации константы скорости реакции в диапазоне температур от 288 до 308 К, которая равна $23 \pm 1 \text{ кДж/моль}$ при УФ-освещении катализатора. Катализатор имеет хорошие перспективы использования в фотокаталитических воздухоочистителях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ

124013000692-4 и 124013000757-0и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФМХ РАН и ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mo J. et al.* // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. № 14. P. 2229.
2. *Paz Y.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 99. № 3–4. P. 448.
3. *Kolarik B. et al.* // Building Environment. 2010. V. 45. №. 6. P. 1434.
4. *Vershinin N.N. et al.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 63.
5. *Вершинин Н.Н. и др.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. Т. 4. С. 648.
6. *Вершинин Н.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 78.
7. *Вершинин Н.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 400.
8. *Вершинин Н.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 76.
9. *Козлова Е.А. и др.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1520.
10. *Khan H., Shah M.U.H.* // J. Environ. Chem. Eng. 2023. С. 111532.
11. *Sangman Hwang et al.* // Appl. Catalysis B: Environ. 2003. V. 46. № 49.
12. *Kumar S. et al.* // J. Eur. Ceramic Soc. 2019. V. 39. № 9. P. 2915.
13. *Savinkina E.V. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 37. P. 7113.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF CO CATALYST BASED ON TITANIUM DIOXIDE, PLASMA-CHEMICAL TITANIUM CARBONITRIDE AND PALLADIUM

N. N. Vershinin^{a,*}, I. L. Balikhin^{a,b}, E. N. Kabachkov^{a,b}, E. N. Kurkin^{a,b}

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia*

^b*Osipyan Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: vernik@icp.ac.ru, vernikk20@mail.ru

A CO catalyst based on TiO₂ was synthesized with additions of 10 wt % TiC_{0.2}N_{0.8} and 10 wt % Pd. The catalyst was tested by TEM, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray patterns. The effect of UV radiation on catalytic properties was investigated and long-term tests were carried out for 100 days. UV radiation was found to increase the rate of the CO oxidation reaction, decrease the activation energy of the reaction rate constant, and increase the long-term stability of the catalytic properties. The activation energy of the reaction rate constant is determined in the temperature range from 288 to 308 K, which is equal to 23 ± 1 kJ/mol under UV illumination of the catalyst. The catalyst has good prospects for use in photocatalytic air cleaners.

Keywords: CO catalyst, catalysis, photocatalysis, nanoparticles, titanium carbonitride, titanium dioxide, palladium

УДК 541.124+145.15

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА (II) С ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ЛИТИЕВЫМИ ПРОТИВОКАТИОНАМИ, В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

© 2025 г. З. М. Джабиева¹, *, В. Ю. Ильященко¹, Т. А. Савиных¹,
А. И. Дмитриев¹, М. В. Жидков¹, Ю. М. Баскакова¹, Т. С. Джабиев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Синтезирована и охарактеризована физико-химическими методами литиевая соль четырехъядерного комплекса кобальта $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) — активного гомогенного катализатора реакции окисления воды с образованием O_2 . ESI — масс-спектрометрическим методом показано присутствие в масс-спектре максимального пика с $m/z = 1182.611$, соответствующего иону $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4+}$, образующего структуру сэндвич-типа. Измерения температурно-зависимой магнитной восприимчивости показали преобладание антиферромагнитного взаимодействия в комплексе **1**. Изучена реакция фотохимического окисления воды при облучении видимым светом в присутствии акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, фотосенсибилизатора Br_3RuCl_2 и катализатора. Эффективность каталитической системы в оптимальных условиях реакции (рН 8, $[\text{1}] = 5 \text{ мкМ}$), число оборотов катализатора $\text{TON} = 330$, квантовый выход фотогенерированного кислорода ($\Phi = 0.46$) выше, чем у натриевой соли аналогичного катализатора ($\text{TON} = 220$, $\Phi = 0.27$).

Ключевые слова: искусственный фотосинтез, четырехъядерный комплекс кобальта, фотокатализ, окисление воды, квантовый выход

DOI: 10.31857/S0023119325010064 EDN: SPGMFR

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее актуальной задачей XXI в. является поиск путей утилизации солнечной энергии (СЭ). Большая часть современных источников энергии в мире образовалась из солнечного света, преобразованного фотосинтезирующими организмами в химическую энергию. Поэтому многие современные исследования сосредоточены на так называемом искусственном фотосинтезе — фотоиндуцированном разложении воды на кислород и водород, который является наиболее перспективным энергоносителем в будущем [1, 2]. Для создания эффективных фотокаталитических преобразователей СЭ в химическую энергию необходимо иметь, помимо стабильных сенсибилизаторов, поглощающих свет и превращающих энергию фотонов в электрохимическую энергию разделенных зарядов, также стабильные высокоэффективные катализаторы, которые способны быстро окислить воду при потенциалах, немного превышающих стандартные термодинамические потенциалы реакции. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = 1.229 - 0.059 \cdot \text{pH}$ при 298 К. Более ранние исследо-

вания реакции окисления воды в координационных сферах кластеров переходных металлов показали, что стабильность их работы резко снижается из-за присутствия органических лигандов в катализаторах, а также лабильности связи $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ в них [3–7].

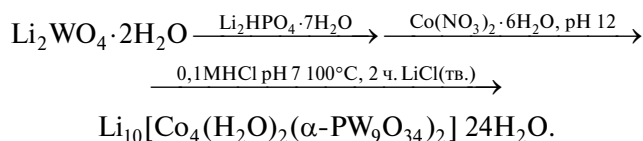
Полиядерные неорганические комплексы рутения и кобальта представляют интерес как перспективные высоко эффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе для создания в будущем фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химических связей [8–20]. К настоящему времени разработаны подходы для получения активных катализаторов на основе рутения, которые содержат адамантано-подобное ядро Ru_4O_6 , стабилизированное двумя полиоксвольфраматными анионами, которые защищают лабильную связь $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$, не давая комплексу разрушаться в жестких условиях реакции фотохимического окисления воды. Помимо ПОМ-лигандов, существенную роль в активности и стабильности рутениевых катализаторов играют Li^+ противокатионы [9, 21–23]. Эти катализаторы имеют один

недостаток — они содержат редкий, дорогостоящий благородный металл — рутений, поэтому они не могут широкомасштабно использоваться в искусственном фотосинтезе.

В данной работе приведен синтез аналогичного тетраядерного комплекса, в котором использован более доступный и недорогой переходный металл Co, в качестве противокатиона был выбран Li^+ , а в ПОМ вместо гетероатома Si использовали P. Такие подходы позволили получить новый тетраядерный кластер кобальта(II) $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**), который оказался активным и более доступным, чем рутениевый аналог, изучено его строение и фотохимическое окисление воды в его присутствии при облучении видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплекса $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) проводили на воздухе. Реагенты, используемые в работе, коммерческие (ACROS). Комплекс **1** получен по модифицированной методике, описанной в работе [24]. Ниже приведена схема реакции:



Выход: 63%, найдено для **1** (%) Co 4,75, P 1,13, W 62,14, Li 1,37; рассчитано (%): Co 4,59, P 1,20, W 63,41, Li 1,33. ИК (ν_{ac} , см^{-1}): P—O 1027,994 (плечо); (W—O) 935,910 (плечо); (W—O—W) $_{\text{угл}}$ 865,783 (плечо); (W—O—W) $_{\text{конц}}$ 689; (Co—O) 556; (Co—O—Co) 476; $\nu_{\text{ac}}(\text{OH})$ 3000–3600; $\delta(\text{OH})$ 1600–1650. ЭСП (pH 8): $\lambda = 580$ нм, ($\epsilon_{580} = 330 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). ТГА — потеря массы при нагревании до 500°C 9,053%, что соответствует испарению 24 молекул воды.

Элементный анализ выполнен в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ и МХ РАН на CHNOS-анализаторе Vario El (Германия). Co, W, P, Li — на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 VEB Feinmesszeug-fabrik (Германия). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer SpectrumTwo (США 2020 г.), оснащенный приставкой НПВО, в диапазоне $350\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$. Отнесение полос выполнено на основании данных [25]. Электронные спектры поглощения комплекса снимали на приборе SPECORD M-40 (Carl Zeis, Германия) в диапазоне длин волн $400\text{--}800$ нм в $0,1 \text{ M}$ NaP буферном растворе при разных pH в кварцевой кювете ($l = 1$ см). ТГА проводили на синхротронном аналитическом

анализаторе NETZSCH STA 449F5 (Германия). Для установления состава и строения образованного *in situ* тетраядерного катализатора фотоокисления воды использовали метод ESI-масс-спектрометрии. Масс-спектры растворов комплексов кобальта получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2020 (Shimadzu Corporation, Япония), оснащенном высокоэффективным автодозатором SIL-2 AC. Водные растворы комплексов вводили в электроспрей-источник ионизации с использованием автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин . Объем вводимой пробы варьировали от $0,1$ до 3 мкл . При приложении к капилляру напряжения (от $0,5$ до $4,5 \text{ кВ}$) происходит тонкодисперсное распыление анализируемого раствора, конечной стадией которого является полевое испарение ионов, содержащихся в пробе. Часть этих ионов через вакуумный интерфейс поступает в масс-анализатор (измеряются m/z от 10 до 2000).

Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK. Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ измерена в диапазоне температур $T = 2\text{--}300 \text{ K}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5 \text{ кОе}$. Магнитный момент образца был скорректирован с учетом вклада держателя образца в виде желатиновой капсулы. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость χ по формуле $\chi = M/(Hn)$, здесь n — количества вещества.

Кинетику образования O_2 в фотохимической реакции снимали на вакуумной стеклянной установке с помощью калиброванного манометра. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны применяли светофильтр с $\lambda \geq 420$ нм. Интенсивность света I_0 определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов ($I_0 = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с}$) [26]. Квантовый выход фотогенерированного O_2 определяли по формуле $\Phi = W_0/I_0$, где W_0 — начальная скорость образования O_2 . Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил) и комплекса $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, быстро продували азотом особой чистоты, дегазировали в вакууме и облучали. После каждого

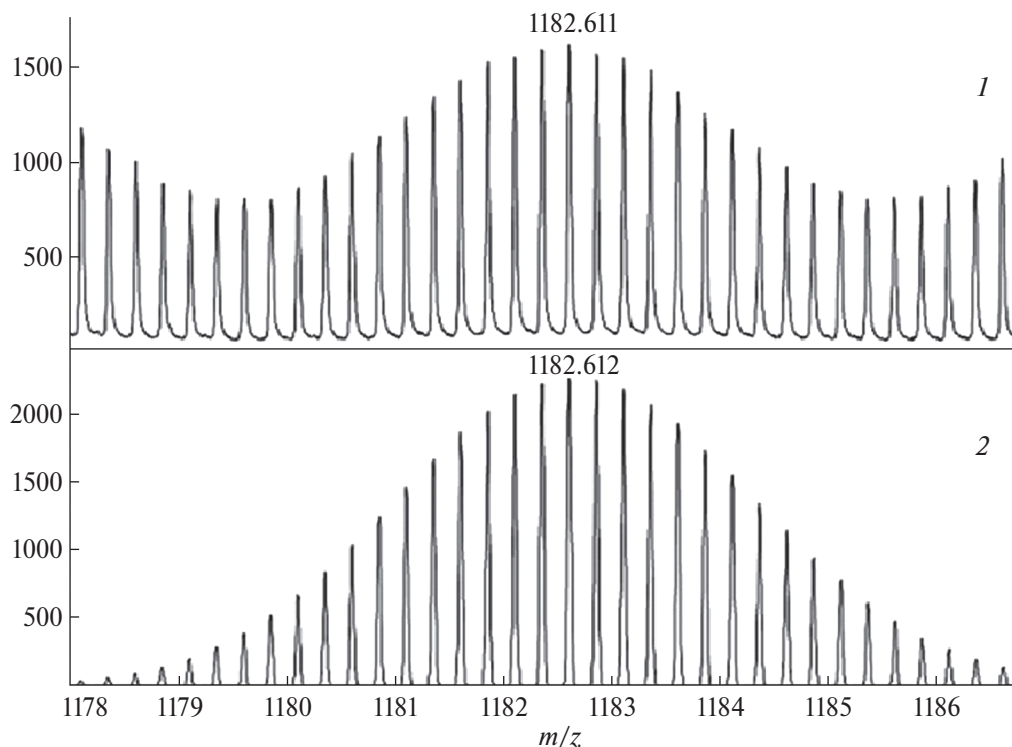


Рис. 1. Изотопное распределение для аниона $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$: 1 – эксперимент, 2 – расчет, концентрация комплекса **1** = 1 мМ в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (80:20).

облучения количество O_2 определяли с помощью калибровочного манометра. Газообразные продукты реакций собирали в масс-спектрометрическую ампулу, соединенную с реактором и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми” Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РСА кобальтовых катализаторов, четырехатомное ядро кобальта окружают гидроксильные группы и два полиоксовольфраматных лиганда (ПОМ), чем и объясняется стабильность [27]. На примере хорошо изученных ранее рутениевых катализаторов показано, что кроме объемных ПОМ-лигандов дополнительный вклад в повышении активности и стабильности катализаторов вносят Li^+ противокатионы [9, 21–23], вместо традиционно используемых K^+ , Rb^+ , Cs^+ катионов. Образование тетраядерного кобальтового катализатора подтверждено методом ESI–масс-спектрометрии. ESI–масс-спектральный анализ полученного комплекса **1**, снятый в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (80:20), указывает на сохранение его структуры. Как следует из табл. 1, в масс-спектре присутствуют как пяти-, так и четырех- и трехзарядные ионы с различным числом протонов и ионов лития с соответствующими молекулярными массами (m/z), значения которых

Таблица 1. Значения ESI масс-спектров комплекса **1** при pH 8

Пик комплекса 1	m/z , эксперимент	m/z , расчет
$[\text{W}_2\text{O}_7\text{Li}]^-$	486.615	486.614
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}_5]^{5-}$	943.548	943.554
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}_4\text{Li}]^{5-}$	944.738	944.741
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{HLi}_4]^{5-}$	948.307	948.304
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$	1182.611	1182.612
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Li}_7]^{3-}$	1581.101	1581.105

m/z – значение для центрального пика в изотопном распределении.

согласуются с рассчитанными. На рис. 1 приведено изотопное распределение максимального пика в масс-спектре комплекса **1** с $m/z = 1182.611$, который соответствует тетраядерному комплексу $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\cdot\text{HLi}_5]^{4-}$. Расчетный масс-спектр ($m/z = 1182.612$) хорошо согласуется с экспериментом.

При повышении температуры сохраняется структура комплекса **1**, испаряется лишь кристаллизационная вода. Как показал ТГА анализ, при нагревании образца до 500°C при скорости сканирования 5 град/мин потеря массы составляет 9.053%, остаточная масса – 90.947%, что соответствует испарению 24 молекул воды, однако ядро кобальта с ПОМ-лигандами $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})]$ сохраняется.

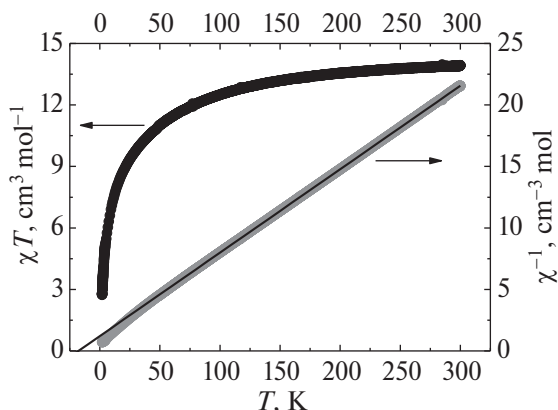


Рис. 2. Температурная зависимость произведения χT и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} . Тонкой линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости χ^{-1} законом Кюри–Вейсса.

Магнитные характеристики комплекса **1** были измерены в диапазоне температур $T = 2\text{--}300\text{ K}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5\text{ kOe}$. Для изучения магнитных свойств использовали порошок комплекса **1**.

Зависимость произведения $\chi_m T$ от T для комплекса (где χ_m — молярная магнитная восприимчивость на частицу Co_4O_{16}) представлена на рис. 2. Значение произведения χT , приходящееся на формульную единицу, содержащую четыре иона Co^{2+} , при $T = 300\text{ K}$ составляет $\chi T = 14.8\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (рис. 2). Это значение заметно больше величины $\chi T = 7.5\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ для случая только спинового вклада четверки невзаимодействующих ионов Co^{2+} с $S = 3/2$, вычисляемого по формуле $\chi T = g^2 S(S+1)/2$ (здесь g — g -фактор), что указывает на вклад орбитального момента [28]. Понижение температуры приводит к уменьшению величины χT до значения $2.8\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ при 2 K (рис. 2). Это может быть обусловлено уменьшением заселенности возбужденных подуровней. Зависимость χ_m^{-1} от T для комплекса **1** показана на рис. 2.

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ линейна при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняется от линейности. При экстраполяции сплошной прямой до значения $\chi^{-1} = 0$ получается ненулевое пересечение с осью температур. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри–Вейсса: $\chi^{-1} = (T - \theta)/C$, где C — константа Кюри, θ — константа Вейсса. На рис. 2 тонкой линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости $\chi^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейсса. Из аппроксимации были определены значения $C = 14.7\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\theta = -18\text{ K}$. Ненулевое значение θ может быть обусловлено обменным

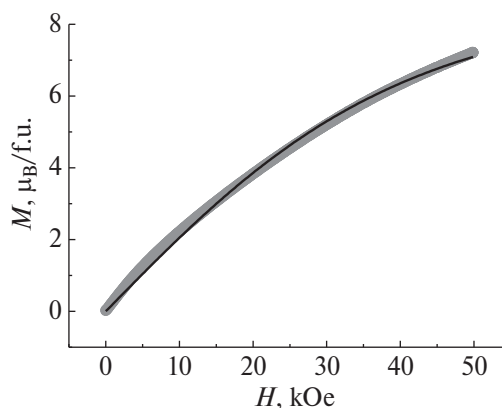
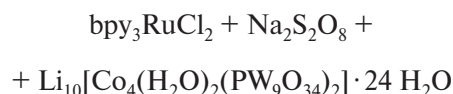


Рис. 3. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H при $T = 2\text{ K}$.

взаимодействием между ионами Co^{2+} . Отрицательный знак θ указывает на то, что имеет место антиферромагнитный обмен.

Также исследовано изменение намагниченности в зависимости от напряженности магнитного поля при 2 K и результаты показаны на рис. 3. Намагниченность комплекса не насыщается в данных экспериментальных условиях, значение намагниченности при 2 K равно 7.35 НБ моль^{-1} . Это медленное увеличение молярной намагниченности указывает на наличие антиферромагнитных взаимодействий в комплексе **1**.

Реакция фотохимического окисления воды с образованием кислорода осуществляется в NaP буферном растворе. Перед изучением реакции были сняты электронные спектры поглощения при разных рН. На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения в зависимости от рН среды, из которых видно, что перенос заряда с лиганда на металл происходит в дальней видимой области на длине волны с $\lambda = 580\text{ nm}$ с коэффициентом молярной экстинкции $\epsilon = 380\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Однако высота полосы поглощения зависит от рН раствора. При повышении рН от 2 до 8 высота полосы поглощения растет, достигая максимума при рН 8 (кривая 1), при снижении рН высота уменьшается (кривые 2, 3). Аналогичная зависимость наблюдается в реакции фотохимического окисления воды от рН буферного раствора. Кинетические кривые образования O_2 при облучении каталитической системы



видимым светом ($\lambda \geq 420\text{ nm}$) от рН раствора показаны на рис. 5. Из рисунка следует, что при практически одинаковых начальных скоростях реакции образования O_2 , дальнейший ход кинетических кри-

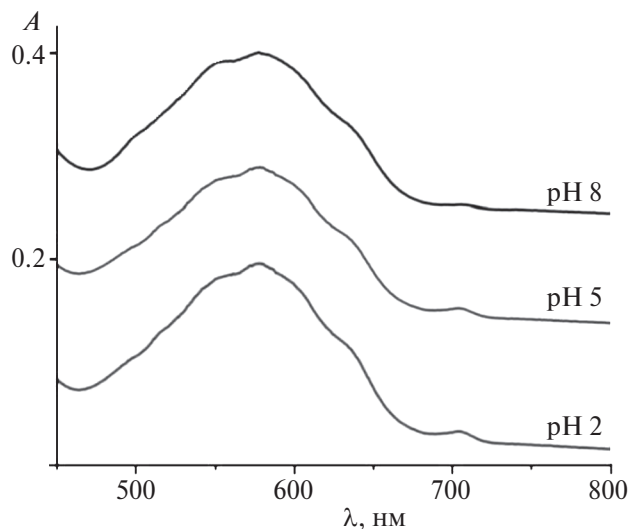


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплекса **1** при разных pH в NaP буферном растворе.

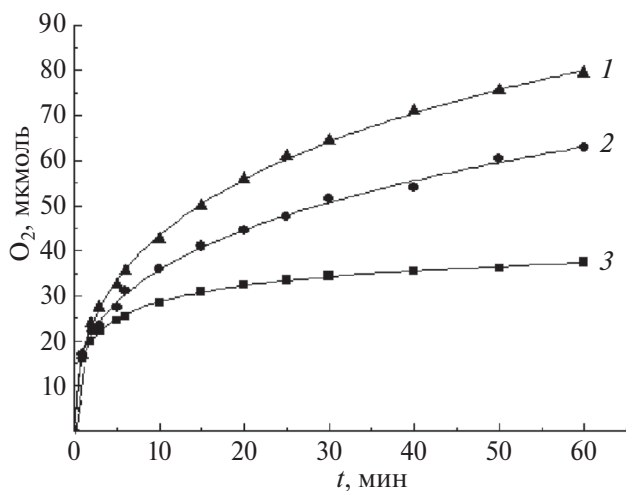


Рис. 5. Кинетика образования O_2 в фотокатализитической системе в NaP буферном растворе при разных pH. Условия: 1 мМ bpy_3RuCl_2 , 5 мМ $Na_2S_2O_8$, и 5 мкМ комплекса **1**, $V = 48$ мл, $\lambda \geq 420$ нм; 1 – pH 8, 2 – pH 5, 3 – pH 2. $TON = n \cdot O_2 / [1]$.

вых меняется. Из кинетики видно, что вода окисляется наиболее эффективно ($TON = 333$) при pH 8 в NaP буферном растворе (кривая 1) по сравнению с натриевой солью аналогичного комплекса ($TON = 220$) [25]. С понижением pH среды эффективность реакции окисления воды снижается ($TON = 258$ и 145 для кривых 2 и 3 соответственно).

В изучаемой фотокатализитической системе в присутствии сенситизатора bpy_3RuCl_2 , акцептора электрона $Na_2S_2O_8$ и катализатора **1** вода окисляется одноэлектронными окислителями bpy_3Ru^{3+} , генерируемыми при тушении фотовозбужденного комплекса bpy_3Ru^{2+*} персульфат-ионами по реакциям (1)–(3):

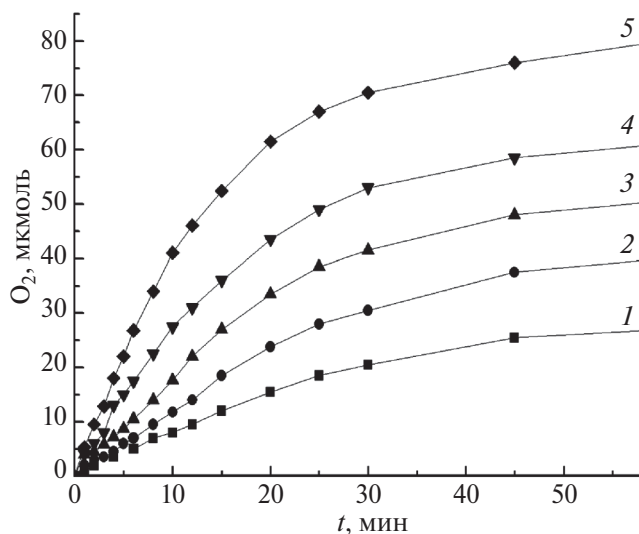


Рис. 6. Зависимость образования кислорода от концентрации комплекса **1**.

Условия реакции: лампа ДРШ-1000, светофильтр $\lambda \geq 420$ нм, d реактора = 3.7 мм, 1 мМ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, 5 мМ $Na_2S_2O_8$, 80 мМ NaP буферного раствора (pH 8), $V_p = 48$ мл, [1]: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5 мкМ.

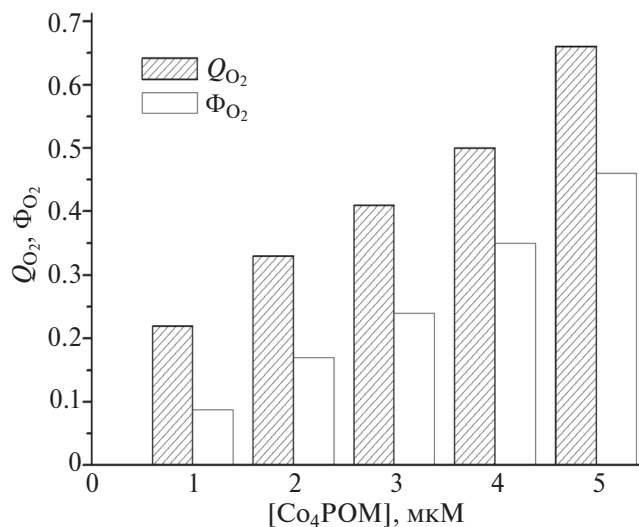
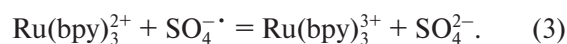
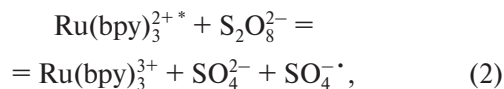
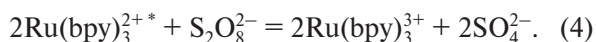


Рис. 7. Зависимость химического выхода кислорода (Q) и квантового выхода (Φ) в реакции фотокатализитического окисления воды от [1]. $Q = 2n \cdot O_2 / [Na_2S_2O_8]$, $\Phi_{O_2} = W_0 / I_0$, где W_0 – начальная скорость выделения кислорода, I_0 – интенсивность света ($I_{0(\geq 420 \text{ нм})} = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с).



В результате поглощения одного кванта видимого света две молекулы $Ru(bpy)_3^{2+}$ окисляются до двух

молекул $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона по реакции (4):



Кинетика реакции при разных концентрациях катализатора **1** представлена на рис. 6. Начальная скорость образования O_2 (W_0) прямо пропорциональна концентрации катализатора, т.е. для каталитической активности комплексу нет необходимости агрегироваться в более крупные частицы, как это имело место в случае биядерных рутениевых комплексов, изученных ранее. На рис. 7 показаны зависимости химического выхода O_2 (Q) и квантового выхода фотогенерированного O_2 (Φ) от концентрации [1].

Таким образом, данное исследование показало эффективность введения литиевых противокатионов в состав кобальтового катализатора. Полученный катализатор проявляет повышенную активность в реакции окисления воды по сравнению с натриевой солью аналогичного катализатора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания № 124020200104-8 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146.
2. Kärkäs M.D., Verho O., Jonston E.V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>
3. Hurst J.K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
4. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>
5. Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798. <https://doi.org/10.1021/ja0486824>
6. Suess-Fink G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888. <https://doi.org/10.1002/anie.200801121>
7. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029. <https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
8. Geletii Y. V., Botar B., Kogerler P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 21. P. 3847. <https://doi.org/10.1002/anie.200705652>
9. Sartorel A.; Carraro M.; Scorrano G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006. <https://doi.org/10.1021/ja0778371>
10. Geletii Y.V., Huang Z., Hou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
11. Toma F. M.; Sartorel A.; Iurlo M. et al. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 826.
12. Besson C., Huang Z., Geletii Y.V. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2784. <https://doi.org/10.1039/B926064A>
13. Murakami M., Hong D., Suenobu T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 11605.
14. Zhu G., Geletii Y.V., Kogerler P. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2084.
15. Lv H., Geletii Y.V., Zhao C. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7572.
16. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S., Scandola F. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 42. P. 2262. <https://doi.org/10.1039/c2cs35287g>
17. Vickers J.W., Lv H., Sumliner J.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 14110. <https://doi.org/10.1021/ja4024868>
18. Sumliner J.M., Lv H., Fielden J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 635.
19. Vickers J.W., Sumliner J.M., Lv H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 11942.
20. Han X.-B., Zhang Z.-M., Zhang T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5359.
21. Шматко Н.Ю., Джабиева З.М. Химическое моделирование фермента, окисляющего воду в фотосистеме II. Фотокаталитические преобразователи солнечной энергии в энергию химических топлив. LAP LAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland, 2012. 76 с. ISBN: 978-3-659-29482-2.
22. Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 230; <https://doi.org/10.7868/S0023119317030056>
23. Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Avdeeva L.V. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601004>
24. Bi L.H., Huang R.D., Peng J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2011. V. 121.
25. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 с.
26. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. Roy Soc. London. 1956. V. A235. № 1203. P. 518.
27. Yin Q., Tan J.M., Besson C. et al. // Science. 2010. V. 328. P. 342.
28. Bao Li, Yi Yan, Fengyan Li et al. // Inorganica Chimica Acta. 2009. V. 362. P. 2796.

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF WATER CATALYZED BY A COBALT (II) TETRA-NUCLEAR COMPLEX WITH POLYOXOVOLPHRAMOPHOSPHATE LIGANDS AND LITHIUM ANTICATIONS IN ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Z. M. Dzhabieva^{a, *}, V. Yu. Ilyaschenko^a, T. A. Savinykh^a, A. I. Dmitriev^a,
M. V. Zhidkov^a, Yu. M. Baskakova^a, T. S. Dzhabiev^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russia*

^{*}*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru*

Lithium salt of cobalt tetra-nuclear complex was synthesized and characterized by physicochemical methods $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) – active homogeneous catalyst for the reaction of water oxidation with the formation of O_2 . ESI – mass spectrometric method shows the presence in the mass spectrum of the maximum peak with $m/z = 1182.611$ corresponding to the ion $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$ which forms a sandwich-type structure. Measurements of temperature-dependent magnetic susceptibility showed the predominance of antiferromagnetic interaction in the complex **1**. The photochemical oxidation reaction of water under visible light irradiation in the presence of electron acceptor was studied $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, photosensitizer $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$ and the catalyst. Efficiency of the catalytic system under optimal reaction conditions (pH 8, $[\text{1}] = 5 \mu\text{M}$), catalyst turnover number TON = 330, quantum yield of photogenerated oxygen ($F = 0.46$) is higher than that of the sodium salt of a similar catalyst (TON = 220, $F = 0.27$).

Keywords: artificial photosynthesis, cobalt tetrahedral complex, photocatalysis, water oxidation, quantum yield

УДК 628.31

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2025 г. Т. Г. Любушкин¹, *, Н. А. Иванцова¹, Е. Н. Кузин¹, В. И. Тихонова¹

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

*E-mail: timlub2000@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

В статье рассмотрено фотохимическое окисление нитрофурала и тетрациклина в присутствии кислородосодержащих добавок (пероксида водорода, пероксодисерной кислоты, персульфата калия). Установлено, что добавление кислородосодержащих добавок значительно увеличивает эффективность и скорость деструкции АФС. Наибольшая эффективность деструкции достигается при использовании пероксида водорода, но дороговизна реагента позволяет рассматривать пероксодисерную кислоту и персульфат калия в качестве потенциальной альтернативы.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, окислительная деструкция, фотокатализ, нитрофурал, тетрациклин

DOI: 10.31857/S0023119325010079 EDN: SPBSBC

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы поступления активных фармацевтических субстанций (далее — АФС) в окружающую среду в последнее время вызывают все больше внимания. Следы АФС уже сейчас обнаруживаются практически во всех естественных водоемах в любой точке земного шара [1–3]. Основной причиной поступления АФС в гидросферу является сброс недостаточно очищенных сточных вод [4]. Важно отметить, что речь идет не только о производствах различных АФС, но и хозяйственно-бытовой канализации, куда вместе с выделениями пациентов поступают частично метабализированные АФС различной направленности.

Даже в незначительных (1–10 нг/дм³) концентрациях АФС могут приводить к нарушениям жизнедеятельности аквакультур, нарушению видового, полового и возрастного составов видов, оказывать мутагенное и канцерогенное воздействия [5]. Опасность загрязнения природных водоемов АФС также обусловлена их персистентностью, способностью к биоаккумуляции и возможностью распада с образованием токсичных метаболитов [6–8].

Для очистки сточных вод, содержащих АФС, применяются биологические, химические и физико-химические методы. Высокой эффективности позволяют достичь методы сорбции и мембранной сепарации, однако они позволяют лишь осуществить сепарацию и концентрацию загрязняющего вещества, что создает необходимость последующего обез-

вреживания концентратов и отработанных сорбентов [9, 10]. Химические методы, такие как озонирование, часто приводят к образованию токсичных полупродуктов распада АФС [11]. Биологическая очистка обычно неэффективна для АФС вследствие их высокой устойчивости и возможного элиминирующего воздействия на микроорганизмы, например в случае антибиотиков [12].

Резкое негативное воздействие АФС на окружающую среду и недостатки существующих методов очистки сточных вод обуславливают необходимость разработки новых способов их деструкции. Благодаря высокой эффективности и отсутствию образования токсичных полупродуктов перспективными являются высокоинтенсивные окислительные процессы — Advanced Oxidation Processes (AOPs), окислительное действие которых основано на свободных радикалах [13–16].

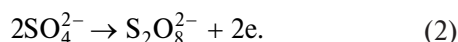
Высокоинтенсивные окислительные процессы на основе фотолиза являются перспективным направлением в очистке воды от органических экотоксикантов. Среди множества AOPs в последнее время отдельное внимание уделяют процессам, основанным на сульфат-радикалах (SO₄^{•-}). По сравнению с обычно образующимися в AOPs гидроксил- и супероксид-радикалами, сульфат-радикалы характеризуются большим временем полураспада и окислительным потенциалом, чем и обусловлена большая эффективность деструкции органических поллютантов [17, 18]. Одним из наиболее распро-

страненных источников сульфат-радикалов является пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Основной целью данного исследования являлась оценка возможности применения пероксодисерной кислоты при фотоокислении тетрациклина и нитрофураля в сточных водах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Благодаря простоте реализации основным способом получения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ является электролиз концентрированных растворов серной кислоты (1), (2). В ходе электролиза происходит образование пероксодисерной связи, разрыв которой сопровождается генерацией сульфат-радикалов:



В рамках данной работы использована пероксодисерная кислота, полученная в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом электрохимического окисления концентрированного раствора серной кислоты.

Распад пероксодисерной кислоты с образованием сульфат-радикалов может быть инициирован различными методами: термическая активация, электролиз, защелачивание среды, фотокатализ и т.д. [19]. Вследствие успешного применения фотокаталитических методов для деструкции АФС для интенсификации процессов разложения пероксодисерной кислоты был выбран фотокаталитический метод [20]. Образование сульфат-радикалов под действием ультрафиолета описывается уравнением (3) [21]:



Исследования, посвященные фотоокислительной деструкции АФС, были осуществлены на лабораторной установке квазипараллельного пучка, изготовленной НПО “Мелитта” (Россия), подробно описанной в работе [22]. Фотодеструкция АФС проводилась с использованием импульсной ксеноновой лампы (ФП-05/120) и ртутной лампы непрерывного действия (ЛРУ-V-36-001). Характеристики используемых ламп представлены в табл. 1.

Опыты по фотоокислению АФС проводили на модельных системах, в качестве которых были выбраны нитрофураля и тетрациклин. Выбор веществ обусловлен их широкой распространенностью и большими объемами производства [23–25]. Не менее важным критерием выбора является их высокая опасность для биоценозов (в том числе потенциальная выработка резистентных культур) ввиду ярко

Таблица 1. Характеристики ультрафиолетовых ламп

Характеристики/лампа	ИКЛ	РЛНД
Характер работы	импульсный	непрерывный
Частота, Гц	6.6	—
Спектр, нм	Сплошной	254
Энергия в диапазоне 200–500 нм, Дж	9.8	—
Средняя потребляемая мощность, Вт	400	36×2
Средняя мощность излучения, Вт	65	11×2
КПД, %	16	30

выраженных бактерицидных свойств. Для приготовления растворов АФС были использованы соответствующие препараты производства компаний ОАО “Авексима”. Начальные концентрации нитрофураля и тетрациклина составляли 20 мг/дм^3 .

Концентрации модельных загрязняющих веществ определялись фотометрическими методами с использованием ЗОМС КФК-3-01 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования была проведена фотодеструкция АФС без введения в систему кислородсодержащих добавок. Результаты эксперимента представлены на графике рис. 1.

Как видно из приведенных данных, вне зависимости от типа применяемой лампы или исследуемой АФС наибольшая степень достигается при времени облучения 45 мин и составляет для тетрациклина 12.4% при использовании РЛНД и 80.5% при использовании ИКЛ, для нитрофураля 35.1% при ис-

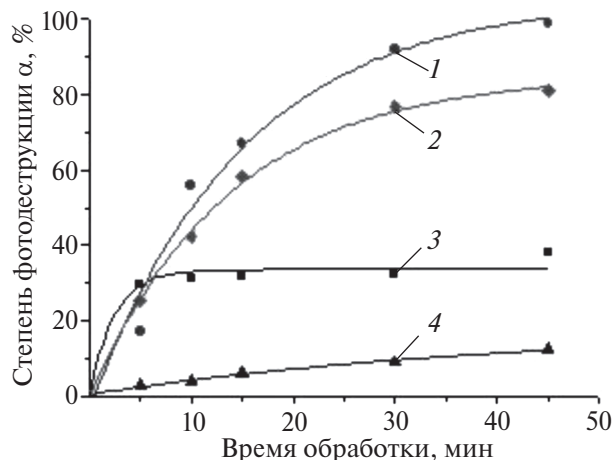


Рис. 1. Степень фотодеструкции индивидуальных растворов АФС: 1 – нитрофураля, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофураля, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

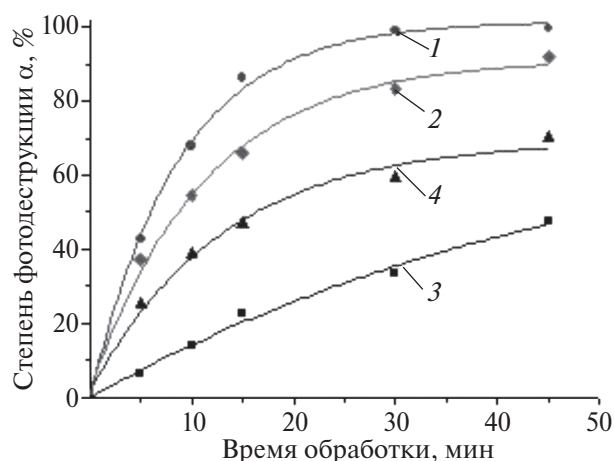


Рис. 2. Фотодеструкция АФС в присутствии $H_2S_2O_8$: 1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

пользовании РЛНД и 99% при использовании ИКЛ. Дальнейшее увеличение времени обработки не привело к серьезному (более 5%) увеличению степени фотодеструкции, однако существенно увеличивало энергозатраты на процесс и снижало производительность установки. Повышенная степень фотодеструкции с использованием ИКЛ объясняется особенностью передачи волнового излучения и его более высокой энергией.

На следующем этапе исследования была проведена оценка влияния добавки пероксодисерной кислоты (6 мг $H_2S_2O_8$ /мг АФС) на эффективность фотодеструкции АФС. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике рис. 2.

Основным недостатком предлагаемого реагента является его нестабильность и короткий срок хранения. В связи с этим была проведена оценка возможности использования солей пероксодисерной кислоты для фотокаталитической деструкции АФС. В качестве окислителя использовался персульфат калия ($K_2S_2O_8$). Данные о фотокаталитической деструкции нитрофурала и тетрациклина в присутствии персульфата калия представлены на рис. 3.

Приведенные данные показывают, что внесение микродобавок пероксодисерной кислоты или ее калиевой соли позволяет:

1. Для кислоты повысить максимальную эффективность фотодеструкции АФС на 10 и 57% для тетрациклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 12% для нитрофурала с использованием РЛНД.

2. Для соли повысить максимальную эффективность фотодеструкции АФС на 13 и 66% для тетра-

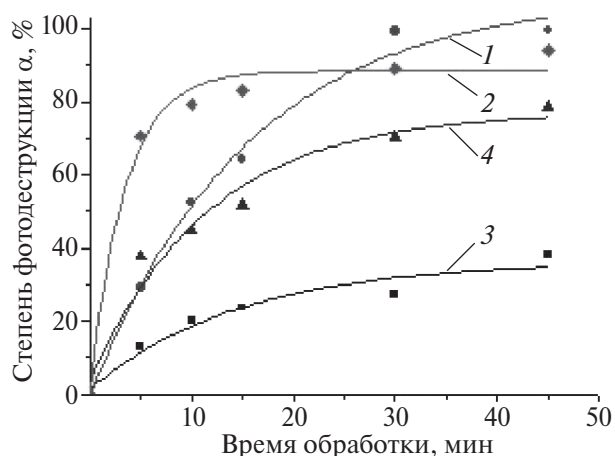


Рис. 3. Фотодеструкция АФС в присутствии $K_2S_2O_8$: 1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

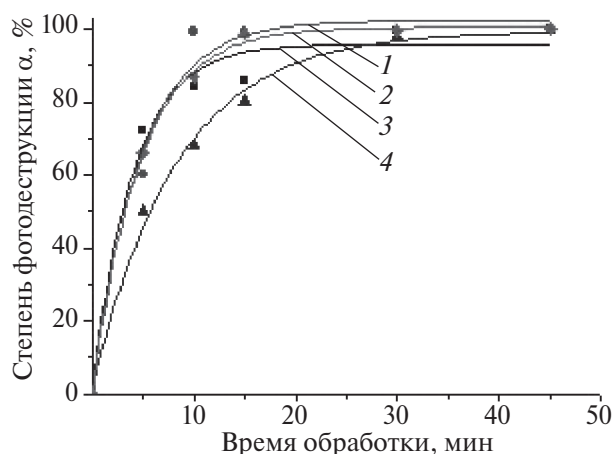


Рис. 4. Фотодеструкция АФС в присутствии H_2O_2 : 1 – нитрофурал, лампа ИКЛ, 2 – тетрациклин, лампа ИКЛ, 3 – нитрофурал, лампа РЛНД, 4 – тетрациклин, лампа РЛНД.

циклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 2% для нитрофурала с использованием РЛНД.

Значительное увеличение эффективности объясняется участием в процессе деструкции сульфат-радикалов, образующихся в результате распада пероксодисерной кислоты (3).

Экспериментальные данные демонстрируют, что добавка пероксодисерной кислоты или ее соли ускоряет деструкцию модельных загрязняющих веществ.

Заключительным этапом экспериментов стала оценка влияния добавки пероксида водорода (наиболее распространенный реагент-окислитель) на степень фотодеструкции модельной АФС. Полученные в результате эксперимента данные показаны на графике рис. 4.

Таблица 2. Скорость фотоокисления (v_0) АФС в зависимости от типа лампы и катализирующей добавки

Тип лампы	ИКЛ				РЛНД			
Добавка	Без добавки	H ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	Без добавки	H ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂
Нитрофурал								
v_0 , мг/дм ³ ·мин	1.68	2.12	1.06	4.07	3.34	0.29	0.42	5.25
Тетрациклин								
v_0 , мг/дм ³ ·мин	0.94	3.15	6.21	5.37	0.13	1.49	1.48	2.54

Из представленных данных видно, что добавка пероксида водорода позволяет существенно повысить эффективность минерализации АФС. Степень деструкции составила 99.3% для тетрациклина с использованием РЛНД и 100% для всех остальных случаев.

Важно отметить, что пероксид водорода является дорогостоящим и высокоопасным реагентом, что существенно влияет на стоимость процесса очистки. Применение растворов пероксодисерной кислоты или ее солей, полученных в том числе из различных отходов (гидролизная кислота, аккумуляторная кислота и пр.), позволит не только сократить стоимость реагента, но и организовать систему переработки отдельных отходов, что, безусловно, позволит сделать шаг к реализации экономики замкнутого цикла.

Для оценки влияния различных добавок на фотоокисление нитрофурала и тетрациклина были рассчитаны скорости соответствующих процессов. Кинетические кривые фотодеструкции АФС анализировались с помощью программного обеспечения OriginPro 8.0. Аппроксимация экспериментальных зависимостей осуществлялась согласно уравнению (4):

$$y = a \cdot \exp(-x/b) + c, \quad (4)$$

где a , b , c – константы аппроксимации.

Начальная скорость реакции окисления АФС (v_0) определялась как значение производной данной функции при $t = 0$:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{a}{b} \cdot \exp(-x/b), \quad (5)$$

$$v_0 = \frac{a}{b} \cdot \exp(0/b) = \frac{a}{b}. \quad (6)$$

Рассчитанные скорости фотодеструкции АФС представлены в табл. 2.

Скорость фотоокисления любых органических соединений в первую очередь определяется кинетикой химических реакций, в которых участвуют кислородсодержащие радикалы или окислители, с молекулами примесей. Этот процесс может протекать по двум различным путям:

1) прямой реакцией молекулы окислителя с АФС:



2) или реакцией с молекулами кислородсодержащих радикалов (КСР):



Из данных табл. 2 видно, что наибольшая скорость фотодеструкции рассматриваемых АФС наблюдается при совместном УФ-воздействии и пероксида водорода независимо от типа используемой лампы. Тетрациклин оказался более устойчивым соединением к фотоокислению по сравнению с нитрофуралом. Тетрациклин более активно окисляется при фотоокислении в присутствии пероксодисерной кислоты или ее соли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе исследования результаты подтвердили перспективность применения пероксодисерной кислоты в качестве катализатора процесса фотохимической деструкции нитрофурала и тетрациклина.

Доказано, что облучение модельной воды позволяет минерализовать 100% нитрофурала и 80% тетрациклина с помощью ИКЛ, 35% нитрофурала и 12% с помощью РЛНД.

Установлено, что микродобавки пероксодисерной кислоты позволяют увеличить максимальную эффективность деструкции на 10 и 57% для тетрациклина с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, на 12% для нитрофурала с использованием РЛНД. Соли пероксодисерной кислоты увеличивают степень фотодеструкции тетрациклина на 13 и 66% при использовании ИКЛ и РЛНД соответственно, на 3% для нитрофурала с использованием РЛНД. В присутствии пероксида водорода эффективность фотодеструкции тетрациклина возрастает на 20 и 87% при использовании ИКЛ и РЛНД соответственно, для нитрофурала при использовании РЛНД на 65%.

Расчетным методом установлено, что скорость фотодеструкции нитрофурала и тетрациклина в присутствии H₂S₂O₈ увеличивается в 1.2 и 3.4 раза соот-

ветственно при использовании ИКЛ, в 11.4 раза для тетрациклина при использовании РЛНД. В присутствии $K_2S_2O_8$ фотодеструкция тетрациклина ускоряется в 6.6 и 11.4 раза для ИКЛ и РЛНД соответственно. Микродобавки H_2O_2 увеличивают скорость минерализации нитрофураля и тетрациклина соответственно в 2.4 и 5.7 раз для ИКЛ и в 1.5 и 19.5 раз для РЛНД. Увеличение скорости реакции позволит сократить время очистки, а следовательно, и габариты очистных сооружений.

В некоторых случаях скорость фотодеструкции нитрофураля снижается в 1.6 и 8 раз для окисления в присутствии $K_2S_2O_8$ с использованием ИКЛ и РЛНД соответственно, в 11.5 раз для фотодеструкции с использованием РЛНД в присутствии $H_2S_2O_8$.

Несмотря на повышенную эффективность пероксида водорода в качестве катализатора, данный реагент является крайне дорогим и высоко опасным, что позволяет сделать вывод о значительных перспективах применения недорогой и более стабильной пероксодисерной кислоты или ее солей в процессах окислительной деструкции АФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vumazonke S., Khamanga S.M., Ngqwala N.P. // Int. J. Environ. Res. Pub. Health. 2020. V. 17. № 11. P. 4067.
2. Tri T.M., Anh D.H., Hoai P.M., Minh N.H., Nam V.D., Viet P.H., Minh T.B. Persistent Organic Chemicals in the Environment: Status and Trends in the Pacific Basin Countries II Temporal Trends, 2016. P. 223.
3. Nikolaou A., Meric S., Fatta D. // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2007. V. 387. P. 1225.
4. Peng X., Ou W., Wang C., Wang Z., Huang Q., Jin J., Tan J. // Sci. Total Environ. 2014. V. 490. P. 889.
5. Letsoalo M.R., Sithole T., Mufamadi S., Mazhandu Z., Sillanpää M., Kaushik A., Mashifana T. // J. Clean. Prod. 2023. V. 387. P. 135798.
6. Rath B.S., Kumar P.S., Show P.L. // J. Hazardous Materials. 2021. V. 409. P. 124413.
7. Shahid M.K., Kashif A., Fuwad A., Choi Y. // Coordination Chem. Rev. 2021. V. 442. P. 213993.
8. Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N., Murzina E.D., Korobov A.Y. // Pharm. Chem. J. 2022, V. 55. № 11. P. 1245.
9. Mestre A.S., Carvalho A.P. // Molecules. 2019. V. 24. № 20. P. 3702.
10. Tulashie S.K., Kotoka F., Kholi F.K., Aggor-Woanenu S.E.E. // Heliyon. 2018. V. 4. № 7. e00692.
11. Taoufik N., Boumya W., Achak M., Sillanpää, Barka N. // J. Environ. Manag. 2021. V. 288. P. 112404.
12. Lefebvre O., Shi X., Wu C.H., Ng H.Y. // Water Sci. Technol. 2014. V. 69. № 4. P. 855.
13. Adeoye J.B., Tan Y.H., Lau S.Y., Tan Y.Y., Chiong T., Mubarak N.M., Khalid M. // J. Environ. Manag. 2024. V. 353. P. 120170.
14. Thakur A.K., Kumar R., Kumar A., Shankar R., Khan N.A., Gupta K.N. et al. // J. Water Proc. Eng. 2023. V. 54. P. 103977.
15. Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitis C., Savvidou M.G., Sourkouni G. et al. // Chem. Engin. 2022. V. 6. № 1. P. 8.
16. Sarantseva A.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. // Russian J. General Chem. 2023. V. 93. № 13. P. 3454.
17. Scaria J., Nidheesh P.V. // Environ. Res. 2023. V. 217. P. 114786.
18. Hassani A., Scaria J., Ghanbari F., Nidheesh P.V. // Environ. Res. 2023. V. 217. P. 114789.
19. Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 592056.
20. Emzhina V., Kuzin E., Babusenko E., Krutchinina N. // J. Water Proc. Eng. 2021. V. 39. P. 101696.
21. Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 378. P. 122149.
22. Иванцова Н.А., Кузнецов В.В., Тихонова В.И., Чуринина А.А. // Экологическая химия. 2024. Т. 33. № 1. С. 52.
23. Borghi A.A., Palma M.S.A. // Brazilian J. Pharm. Sci. 2014. V. 50. P. 25.
24. Chang D., Mao Y., Qiu W., Wu Y., Cai B. // Toxics. 2023. V. 11. № 3. P. 214.
25. Smutek W., Bielan Z., Pacholak A., Zdarta A., Zgola-Grzeskowiak A., Zielińska-Jurek A., Kaczorek E. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 4. P. 2186.

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ANTIBACTERIAL DRUGS IN THE PRESENCE OF OXYGEN-CONTAINING ADDITIVES

T. G. Lyubushkin^{a, *}, N. A. Ivancova^a, E. N. Kuzin^a, V. I. Tikhonova^a

^a*Mendeleev University of Chemical Technology
1st Miusskaya St., 9, bldg. 1, 125047 Moscow, Russia
E-mail: timlub2000@gmail.com*

The article deals with the photochemical oxidation of nitrofurantoin and tetracycline in the presence of oxygen-containing additives (hydrogen peroxide, peroxydisulfuric acid, potassium persulfate). It was found that the addition of oxygen-containing additives significantly increases the efficiency and rate of APS degradation. The highest degradation efficiency is achieved using hydrogen peroxide, but the high cost of the reagent allows us to consider peroxydisulfuric acid and potassium persulfate as potential alternatives.

Keywords: peroxydisulfuric acid, oxidative degradation, photocatalysis, nitrofurantoin, tetracycline

УДК 541.15

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРТЕЛОМЕРОВ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

© 2025 г. И. П. Ким¹, *, А. Ф. Шестаков¹, Ю. М. Шульга¹,
В. Ю. Гак¹, С. Р. Аллаяров¹¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 05.09.2024 г.

В растворах тетрафторэтилена в окиси пропилена с концентрациями 0.08–4.2 моль/л под действием гамма-лучей источника ^{60}Co при комнатной температуре образуются теломеры, длина цепи которых зависит от содержания мономера в растворе. Расход мономера в процессе облучения контролировали калориметрически и гравиметрически, его полная конверсия наблюдается при дозах облучения 10–15 кГр. Молекулярно-массовые характеристики продуктов радиолиза определены методом термогравиметрии. Теломеры с длиной цепи меньше 6 образуют истинные растворы. При степени полимеризации мономера 6–15 образуются коллоидные растворы, при более 15 – плотные гели. В структуре фтортеломера окиси пропилена сохраняется концевая функциональная эпоксигруппа. Морфология слоев покрытий исследовалась атомно-силовой микроскопией.

Ключевые слова: радиационная теломеризация, тетрафторэтилен, окись пропилен, фтортеломер, гидрофобность, квантово-химическое моделирование, ACM, ИКС

DOI: 10.31857/S0023119325010089 **EDN:** SOYRJC

ВВЕДЕНИЕ

Перфторированные (ПФ) олигомеры перспективны для получения новых полезных материалов и прекурсоров: полимерных мембран для топливных элементов [1], полимерных оптоволокон с низкими потерями [2, 3], термо- и коррозионностойких и ультрагидрофобных тонкослойных покрытий [4, 5]. Это связано с уникально высокой прочностью, жесткостью и слабым межмолекулярным взаимодействием ПФ углеродных цепей. Чтобы реализовать эти возможности, необходимо, в частности, найти условия, при которых образуются олигомеры с длиной цепи, оптимальной для данной области применения. В настоящее время подобные исследования широко проводятся за рубежом [5–15]. Основная трудность таких исследований связана с тем, что ПФ олигомеры с длиной цепи, большей 4–6 мономерных звеньев, образуют не гомогенные, а коллоидные растворы, переходящие в гели с ростом концентрации олигомеров и длины цепи. Фазовые переходы, в свою очередь, влияют на процесс полимеризации, изменяя соотношение констант скоростей роста и передачи цепи.

Получение олигомеров с концевыми группами, способными к дальнейшей полимеризации, открывает возможность конструирования полимеров со специальной архитектурой (гибкая основная цепь

с изменяемой длиной звена и боковые цепи из жестких перфторированных стержней различной длины). Полимеры с архитектурой типа “щеточки” или “гребня” (гибкой основной цепью с пришитыми к ней олигомерными боковыми группами [5–8]) получают полимеризацией образующих основную цепь мономеров, к которым предварительно присоединены боковые группы различной длины. Например, в качестве основной цепи используют акрилаты и метакрилаты, а боковых групп – растворимые перфторированные спирты с длиной цепи от 1 до 4 звеньев тетрафторэтилена (ТФЭ) [8, 9]. Получение полимеров с более длинными ПФ боковыми цепями и различной длиной звена основной цепи не описано, хотя эти параметры определяют свойства “щеток”. Более того, увеличение длины ПФ боковых групп интересно тем, что это приведет к уменьшению объемной доли СН-групп и тем самым к уменьшению потери в оптоволокне. При полимеризации ТФЭ в циклическом эфире – тетрагидрофуране (ТГФ) – сохраняется структура концевых групп растворителя, т.е. образуются реакционноспособные мономеры для синтеза разветвленных полимеров [5]. Полимеризация ТГФ и его производных описана в работах [10, 11].

Ультрагидрофобность достигается сочетанием гидрофобности материала покрытия с его нанораз-

мерной шероховатостью. В частности, наноразмерные структуры образуются из амфифильных агрегатов, в состав которых одновременно входят гидрофобные и гидрофильные группы [12, 13]. Самоорганизация молекул в надмолекулярные структуры, обусловленная связями между функциональными группами с заданным расположением, рассматривается как один из основных методов получения наноструктурированных материалов [14]. Роль функциональных групп играют заместители, способные образовывать межмолекулярные водородные и координационные связи [15].

Изменяя природу растворителя и концентрацию мономера при радикальной теломеризации ТФЭ, можно варьировать длину цепи и состав концевых групп. Цель настоящей работы — исследование свойств продуктов радиационной теломеризации ТФЭ в растворах окиси пропилена

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя (телогена) был выбран циклический эфир — окись пропилена (CH_2CHO) CH_3 (ОП) (фирмы Acros, 99% чистоты), содержащий эпоксигруппу. Теломеры получали по методике [16, 17] при облучении растворов ТФЭ различной концентрации (0.2–4.2 моль/л) в растворителе в запаянных стеклянных ампулах. Радиолит проводили на гамма-установке УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ИПХФ и МХ РАН при комнатной температуре интегральной дозой 10–15 кГр, при которой происходит полная конверсия ТФЭ.

Растворители предварительно дегазировали на вакуумной установке до остаточного давления 1.333 Па при -196°C , затем в ампулу намораживали необходимое количество ТФЭ и запаивали. Анализ смеси реагентов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) в диапазоне температур от -196 до 27°C . Для ТФЭ $T_{\text{пл}} = -142.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -76.3^\circ\text{C}$, ОП — $T_{\text{пл}} = -112^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 34.2^\circ\text{C}$. Расход ТФЭ определяли калориметрически по измерениям удельных теплот плавления реагентов и гравиметрически.

Измерения дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ) проведены на дериватографе Q-1500D в корундовом открытом тигле. Скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса навесок — 50–100 мг, эталон — Al_2O_3 . Образцы готовили удалением растворителя из облученных растворов высушиванием при комнатной температуре или вакуумной отгонкой.

Квантово-химическое моделирование радикальных реакций, приводящих к образованию теломеров в системе ТФЭ + ОП, проведено с использованием

функционала плотности PBE [18] и расширенного базиса: C, O, F [$5s5p2d/3s3p2d$], H [$5s1p/3s1p$] для валентных электронов и SBK псевдопотенциала [19]. Все расчеты проводились с помощью программного комплекса ПРИРОДА [20] с использованием вычислительных возможностей МСЦ РАН.

ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Морфология слоев покрытий измерялась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Integra Aura фирмы NT-MDT (г. Зеленоград, Россия) при комнатной температуре в режимах амплитудного и фазового изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

При замораживании в блоке калориметра бинарной смеси ТФЭ + телоген до -196°C для всех исследованных концентраций ТФЭ в телогене индивидуальные вещества образуют собственную кристаллическую фазу, и при размораживании смеси до 27°C фиксируются два пика плавления — мономера и растворителя. На кривых размораживания продуктов радиолит дозой 5 кГр в диапазоне температур от -196 до 27°C пика плавления ТФЭ не наблюдается, остается пик плавления растворителя. Уже при таких малых интегральных дозах ТФЭ практически весь вступает в реакцию теломеризации. Гравиметрические измерения также показали, что ТФЭ практически полностью расходуется в процессе радиолит растворов ТФЭ в ОП.

Однородность фтортеломера ОП зависит от начальной концентрации (C_0) ТФЭ в ОП. Растворы теломеров в ОП остаются гомогенными при $C_0 < 0.2$ моль/л. В более концентрированных растворах появляется опалесценция, указывающая на образование коллоидных частиц, т.е. переход через нижнюю границу расслоения [16]. Появление однородного геля (верхняя граница расслоения) наблюдается при $C_0 > 0.6$ моль/л. Продукты теломеризации ТФЭ с длиной цепи большей 5, как было показано в работах [16, 17, 21], образуют микронные коллоидные частицы, состоящие из теломеров, сольватированных растворителем.

Для определения молекулярно-массового распределения (ММР) олигомеров с числом звеньев $n > 6$ и суммарной доли олигомеров с $n > 15$ применяли предложенный в работах [22, 23] метод термogrавиметрического анализа. ММР теломеров, по-

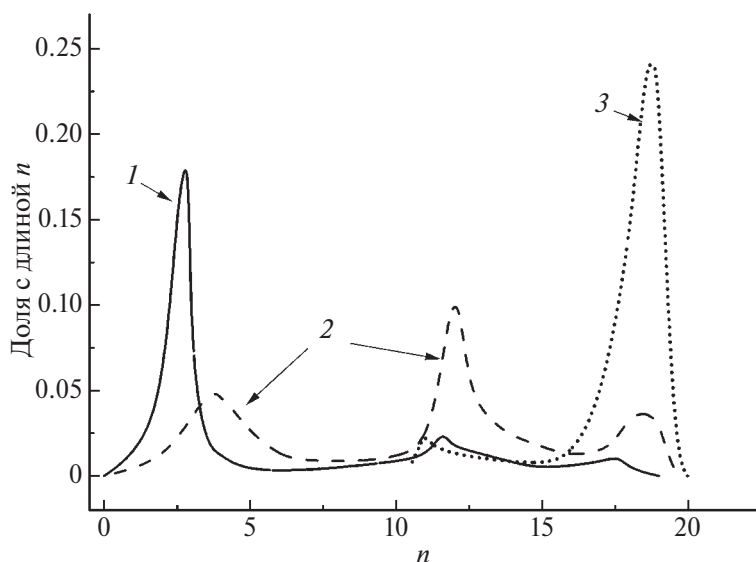


Рис. 1. Кривые ММР по данным термогравиметрии теломеров ТФЭ в ОП с концентрацией исходного раствора (моль/л): 0.6 (1), 1.0 (2), 4.2 (3).

лученных при γ -радиолизе растворов ТФЭ различной концентрации в ОП, рассчитанные из экспериментальных данных термогравиметрии, показаны на рис. 1. Видно, что с ростом концентрации ТФЭ в исходном растворе увеличивается относительный выход высокомолекулярных теломеров (рис. 1, кривые 1–3).

В случае окиси пропилена с $T_{\text{кип}} = 34.2^\circ\text{C}$, низшие теломеры с $n = 1-2$ имеют температуру кипения меньше или порядка 100°C , поэтому при высушивании образцов для термогравиметрических измерений возможны потери этих фракций. На кривой ММР образца при $C_0 = 0.6$ моль/л (рис. 1, кривая 1) видно, что продукт радиолиза состоит в основном из теломеров с $n = 3-5$. При увеличении концентрации ТФЭ в облучаемой смеси растет доля теломеров с большей длиной цепи — рис. 1, кривая 2. При $C_0 = 2-4$ моль/л образуются высшие теломеры с длиной цепи $n > 15$, образующие плотный гель, доля которых возрастает до 0.9.

Для исследуемых растворителей с ростом начальной концентрации ТФЭ в ОП наблюдаются фазовые переходы от идеального к коллоидному раствору и затем к гелю. Особенностью коллоидных растворов является рост отношения олигомер/растворитель с увеличением исходной концентрации ТФЭ в растворе [22]. Изменение формы ММР происходит в области концентраций ТФЭ, при которых происходит образование коллоидных частиц. В коллоидных растворах ММР становится бимодальным (рис. 1). Низкомолекулярная составляющая имеет максимум при $n = 3-5$ и уменьшается по интенсивности с ростом C_0 . Максимум высокомолекулярной

составляющей появляется в той области C_0 , где идеальный раствор переходит в коллоидный и смещается с ростом C_0 в сторону больших n . При $C_0 \approx 0.6$ моль/л, когда образуется гель, массовая доля низкомолекулярных олигомеров ($n \leq 5$) становится меньше доли олигомеров с длиной цепи $n \geq 15$. В области температур, превышающих температуру деградации, удается определить только долю олигомеров с длиной цепи $n \geq 15$.

Экспериментальные исследования морфологии покрытий представлены на рис. 2. Коллоидные растворы фтортеломеров ОП наливались на поверхность подложек из алюминиевого деформируемого сплава и сушились при 23°C в течение 1–2 ч, образуя слои толщиной около 10–30 мкм. Изменение строения покрытий производилось нагреванием в течение 1–2 ч при температуре 100°C . При первоначальном удалении свободного, не входящего в состав коллоидных частиц, растворителя образуется “рыхлый” ксерогель, состоящий из слабосвязанных конгломератов, в которых преимущественно сохраняется структура коллоидных частиц. Средняя высота перепадов рельефа покрытия равна ~ 1.0 мкм (рис. 2а). Между перепадами рельефа отсутствуют относительно плоские участки, что, по-видимому, отвечает плотно расположенным один к другому выступам рельефа (комкам). Из рассмотренного следует, что при комнатной температуре покрытие сплошное, хотя и неравномерно по толщине, периодически вдоль любого выбранного направления. В последующем процессе сушки с прогревом при 100°C средний размер коллоидных частиц уменьшается от 1 до 0.5 мкм за счет частичного удаления

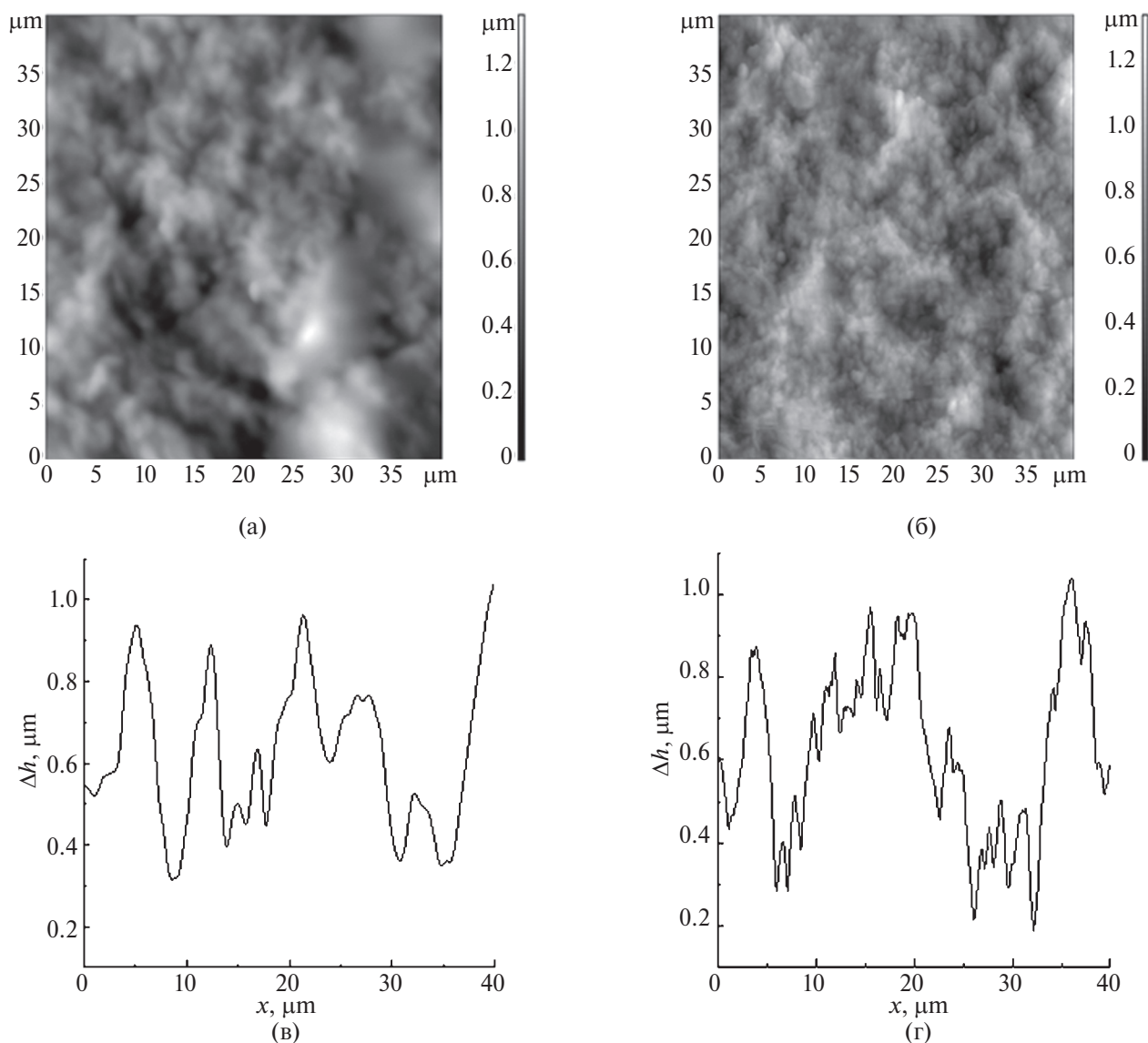


Рис. 2. АСМ изображения покрытий на основе фтортеломера ОП на поверхности алюминиевого деформируемого сплава в амплитудном представлении — верхняя панель, рельефом — нижняя панель. Площадь наблюдения 40×40 мкм. Сушка покрытия проводилась при 23°C (а), 100°C (б).

входящего в их состав растворителя и олигомеров с короткими цепями и связанного с этим уплотнением каркаса (рис. 26). Медленное испарение растворителя из состава геля происходит при термообработке, сопровождается деформацией каркаса и образованием аэрогеля с новыми структурными элементами микронного (плотные конгломераты и связывающие их микроволокна) и наноразмерного масштаба. В работе [17] и в данной работе исследована полимеризация ТФЭ в растворах циклических эфиров с образованием теломеров, сохраняющих реакционноспособную функциональную группу, пригодную к последующей полимеризации [5, 10, 11]. Сохранение способных к дальнейшей полимеризации циклов открывает интересную возможность полу-

чения сополимеров со структурами типа стержень-клубок, в которых стержнями являются перфторированные олигомеры. Полимеры с такой архитектурой, но более простыми заместителями, привлекают внимание в последнее время [25, 26].

Проведение полимеризации фтортеломеров даст возможность получить полимеры с гибкой гидрофильной основной цепью и жесткими перфторированными гидрофобными боковыми цепями различной длины. Размер основного полимерного звена можно варьировать подбором телогена в зависимости от полимеризационной способности концевой группы, а длина боковой перфторированной группы будет определяться степенью полимеризации ТФЭ в теломере.

Таблица 1. Результаты декомпозиции фрагмента ИК-спектра (рис. 6) и отнесение отдельных пиков

Пик	Положение, см ⁻¹	Полуширина, см ⁻¹	Интенсивность, %	Отнесение
1	1794	24	4.0	n(C=O)
2	1733	74	46.3	n(C=O)
3	1727	23	3.9	n(C=O)
4	1682	39	19.4	n(C=O)
5	1650	64	26.3	n(C=C)
6	1621	6	0.1	d(H ₂ O)

Теломеризация ТФЭ в ТГФ происходит с передачей цепи через α-водород фуранового кольца с сохранением пятичленного эфирного цикла и образуются короткоцепочечные теломеры даже при высоких концентрациях ТФЭ, что говорит о высоком значении отношения констант скорости передачи и роста цепи [17]. Это подтверждается результатами квантово-химического моделирования, показывающего практическое отсутствие отрыва атома Н от молекулы ТГФ в процессе теломеризации [17].

При использовании ОП с трехчленным эфирным циклом в качестве телогена с ростом концентрации ТФЭ в растворе увеличивается доля высших теломеров и наблюдается образование истинных растворов, коллоидных растворов и гелей. Отношение констант скорости передачи и роста цепи, как функция ее длины *n*, найденной из измерений ММР продуктов теломеризации ТФЭ в растворителях с образованием высших теломеров, как было показано в работе [24], возрастает в 1.5–2.5 раза в интервале *n* от 2 до 5, почти постоянна в интервале *n* от 6 до 10 и увеличивается в 7–10 раз в интервале *n* от 12 до 20.

В результате обрыва цепи путем переноса атома Н из ОП на макрорадикал могут образоваться первичные, вторичные или третичные радикалы. Проведенный расчет энергии активации соответствующих модельных реакций с использованием функционала плотности РВЕ дал значения 5.4, 3.3 и 2.6 ккал/моль (см. структуру переходных состояний (а, б, в) на рис. 3). Для аналогичной реакции отрыва атома Н от α-С–Н связи ТГФ получена заметно меньшая величина 0.7 ккал/моль, что полностью соответствует более раннему переходному состоянию, расстояние –CF₂...Н равно 1.50 Å, против 1.38 Å при образовании вторичного радикала из ОП (см рис. 3б) Возможные процессы присоединения макрорадикала по атому О с раскрытием оксетанового цикла маловероятны, так как требуют энергий активации 12.6 и 11.7 ккал/моль соответственно (см. рис. 3г, 3д). Таким образом, реакционная способность метильной группы оказывается наименьшей и наиболее вероятными вторичными радикалами из окиси пропилена являются радикалы со свободной

валентностью в трехчленном цикле. Дальнейшие процессы присоединения этих радикалов по двойной связи ТФЭ требуют незначительной энергии активации 0.2, 0.1 и 2.7 ккал/моль для первичных, вторичных и третичных радикалов соответственно (см. структуру ПС на рис. 4).

В системе



моделирующей реакционную смесь, возможно протекание двух радикальных реакций отрыва атома Н от ОП и присоединения к ТФЭ. Рассчитанное значение разности энергии активации в случае отрыва третичного атома Н составляет 1.5 ккал/моль. Это дает различие соответствующих констант скорости в 15 раз при комнатной температуре. С учетом того, что мольная доля ТФЭ на порядок меньше мольной доли ОП, этот результат согласуется с малой длиной получающихся олигомеров в экспериментах.

Следует также учесть, что изомеризация первичных радикалов из ОП с раскрытием оксетанового цикла с образованием ациклических радикалов Me–CO–CH₂•, Me–CH•–CHO и CH₂=CH–O–CH₂• протекает с энергетическим выигрышем 32.9, 34.9 и 3.3 ккал/моль соответственно (рис. 5). Переходные состояния для этих реакций располагаются примерно на 10 ккал/моль выше соответствующих исходных циклических форм. Оценка константы скорости изомеризации в стандартных условиях на основе теории активированного комплекса и рассчитанных статистических сумм дает величину порядка 10⁻⁶ с⁻¹. Для типичной концентрации мономера ~1 моль/л и константа скорости присоединения [21] углерод-центрированных радикалов из растворителя к ТФЭ равняется 2.0 × 10⁹ л/моль с. Как видно, скорость присоединения первичных радикалов по двойной связи намного больше скорости их изомеризации. Таким образом, маловероятно, чтобы изомерные радикалы Me–CO–CH₂•, Me–CH•–CHO и CH₂=CH–O–CH₂• могли быть конечными группами теломеров. Однако в этом случае

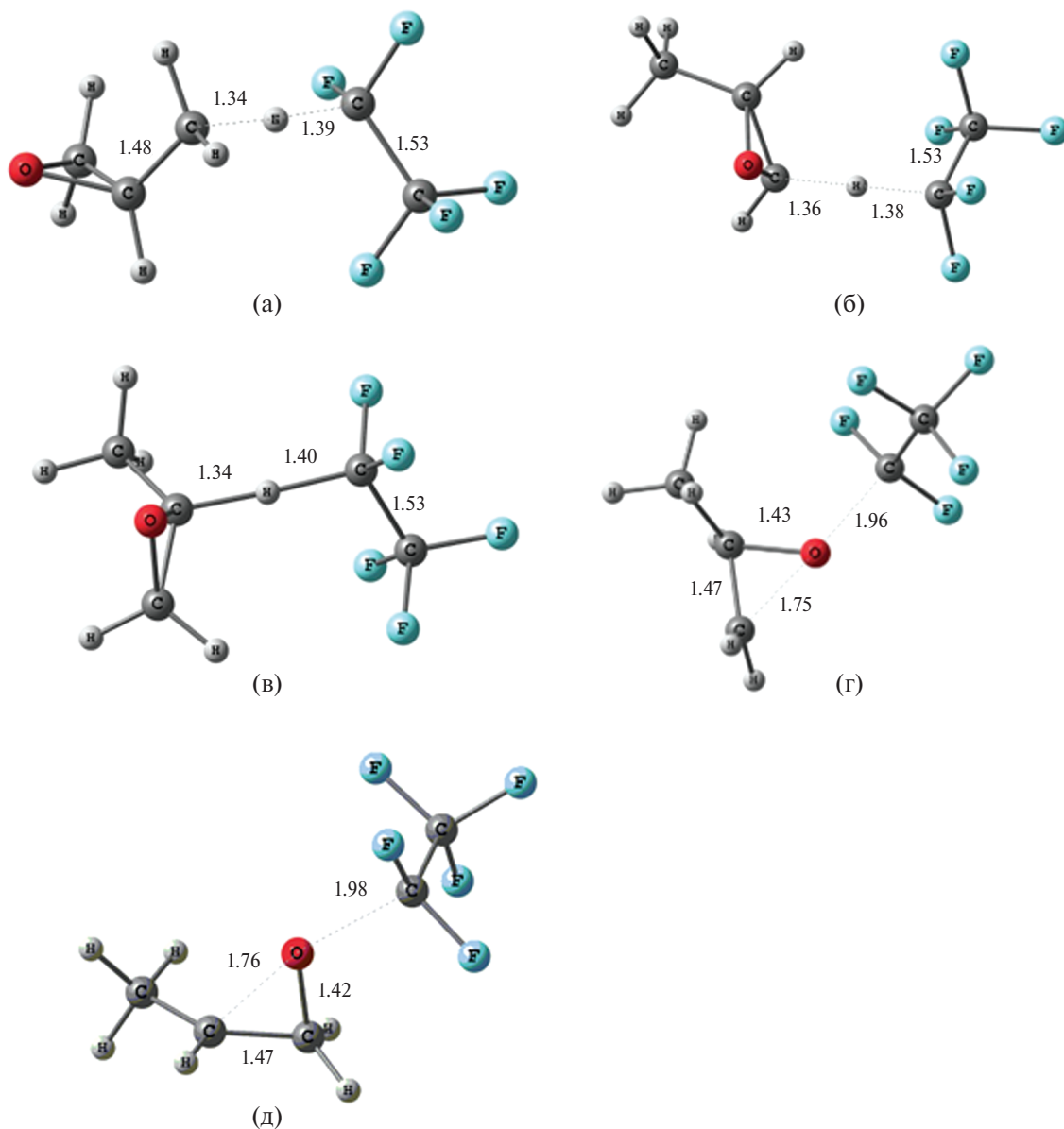


Рис. 3. Структура переходного состояния при отрыве атома Н радикалом C_2F_5 от первичной (а), вторичной (б) и третичной (в) $C-H$ связи ОП (а–в), а также его присоединения по атому О (г, д). Расстояния указаны в Å.

в ИК-спектре продукта должны появиться характеристические валентные $C=O$ и $C=C$ колебания, что можно экспериментально зафиксировать. По данным выполненного расчета для теломеров $CH_3-CO-CH_2C_6F_{13}$, $CH_3-CH(C_6F_{13})-CHO$ и $CH_2=CH-O-CH_2C_6F_{13}$ соответствующие валентные колебания двойных связей имеют волновые числа 1732 (11.5%), 1764 (9.9%) и 1630 (10%) cm^{-1} , где величины в скобках – отношение интенсивности этих колебаний к суммарной интенсивности валентных $C-F$ колебаний этих теломеров с $n = 3$.

Наиболее интенсивными в ИК-спектре образца (рис. 6) являются полосы валентных колебаний (ν) связей $C-F$ (1201 и 1146 cm^{-1}) [27]. Полосы в низ-

кочастотной области спектра (638, 554 и 501 cm^{-1}) связаны с виляющими, деформационными и качательными колебаниями CF_2 -групп. Подтверждение предположения о том, что в составе теломера присутствуют концевые группы, которые образовались в результате взаимодействия олигомерной цепочки ТФЭ с продуктами радиационной деструкции оксида пропилена, следует из наличия трех пиков при 2983, 2931 и 2854 cm^{-1} .

На вставке рис. 6 приведен фрагмент спектра в области валентных колебаний связей $C=O$. Мы предлагаем следующее отнесение пиков в показанном фрагменте. Пики при 1789 и 1727 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям связей $C=O$. В интенсив-

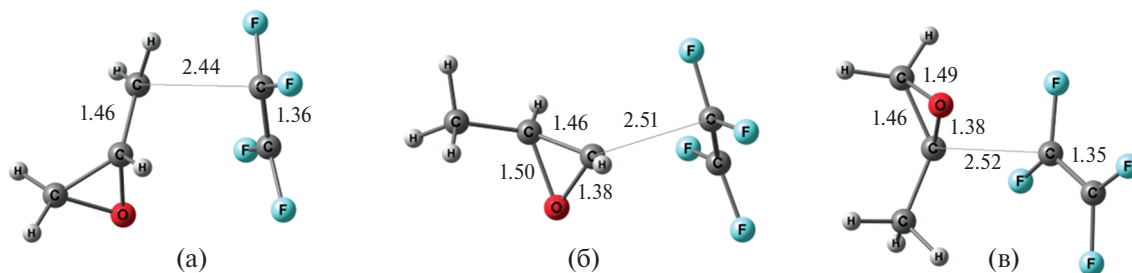


Рис. 4. Структура переходного состояния при присоединении первичного (а), вторичного (б) и третичного (в) радикала из ОП к ТФЭ. Расстояния указаны в Å.

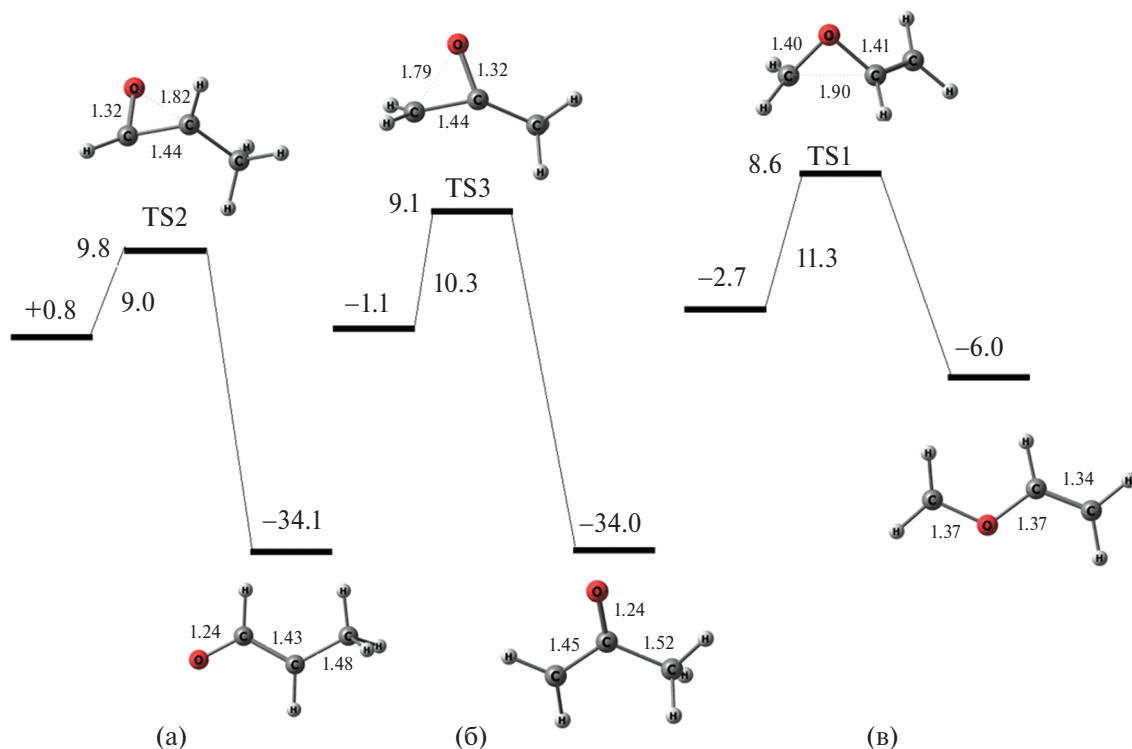


Рис. 5. Энергетическая диаграмма изомеризации и структура переходного состояния при присоединении вторичного (а), третичного (б) и первичного (в) радикала из ОП. Расстояния указаны в Å. Энергетические уровни даны относительно исходной системы $C_2F_5\cdot + OP$.

ность пика при 1681 см^{-1} дают вклад валентные колебания карбонильных групп, колебания двойных связей $C=C$ и деформационные колебания молекул воды. Адсорбцию воды следует учитывать, поскольку в спектре исследуемого образца присутствуют пики $O-H$ колебаний.

Можно отметить, что в литературе имеются убедительные доказательства того, что при деструкции ПТФЭ в области от 1800 до 1650 см^{-1} возникают пики, которые связаны с валентными колебаниями таких групп как $-CF=CF_2$ (1785 см^{-1}), $-CF=CF-$ (1730 и 1717 см^{-1}) [28]. Однако при этом также возникают колебания COF (1883 см^{-1}) и CF_3 (985 см^{-1}) групп, которые в исследуемом образце обнаружены не были. Следовательно, наблюдаемые пики 1789 и 1727 см^{-1} имеют другую природу.

Для определения относительных интенсивностей отдельных пиков на количественном уровне этот участок спектра был перестроен в режиме на “поглощение” с вычетом фона на основе его линейной аппроксимации (см. рис. 6.) Интегральная интенсивность группы пиков в области валентных колебаний связей $C=O$ (спектральный диапазон $1842-1571\text{ см}^{-1}$) этой группы пиков составляет 0.83% от интегральной интенсивности пиков, которые обусловлены валентными колебаниями связей $C-F$ (спектральный диапазон $1350-900\text{ см}^{-1}$, рис. 6). Сопоставляя относительную интенсивность с теоретической (см. выше), можно полагать, что суммарный выход теломеров с раскрытым оксетановым циклом составляет примерно 8% .

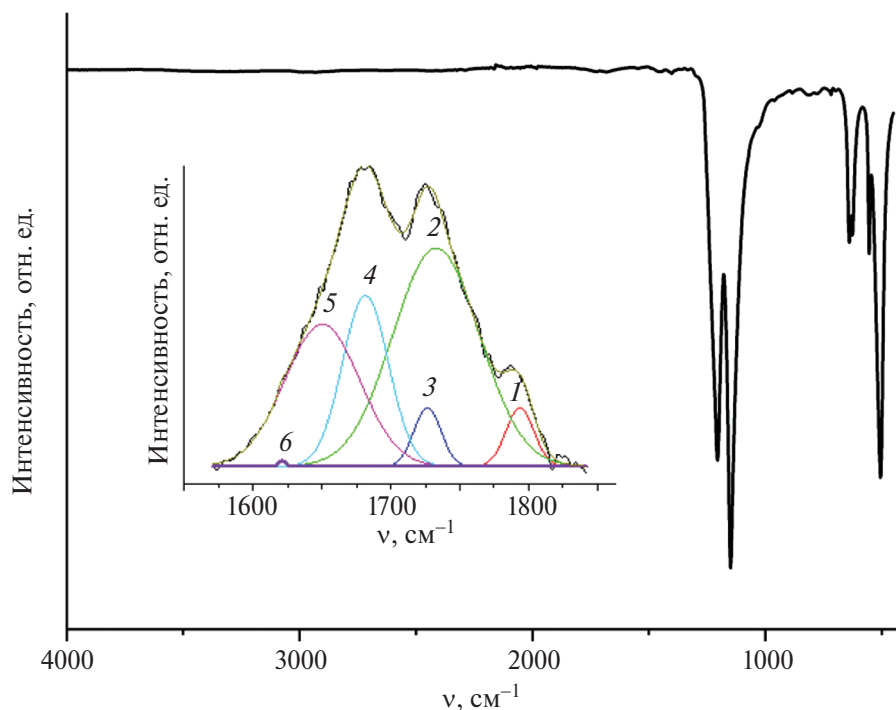


Рис. 6. ИК-спектр после сверхкритической сушки образца теломера, полученного при теломеризации ТФЭ в ОП с концентрацией исходного раствора 0.8 моль/л. На вставке фрагмент ИК-спектра в области валентных колебаний связей C=C и C=O режиме “поглощение” в области и его аппроксимация отдельными пиками.

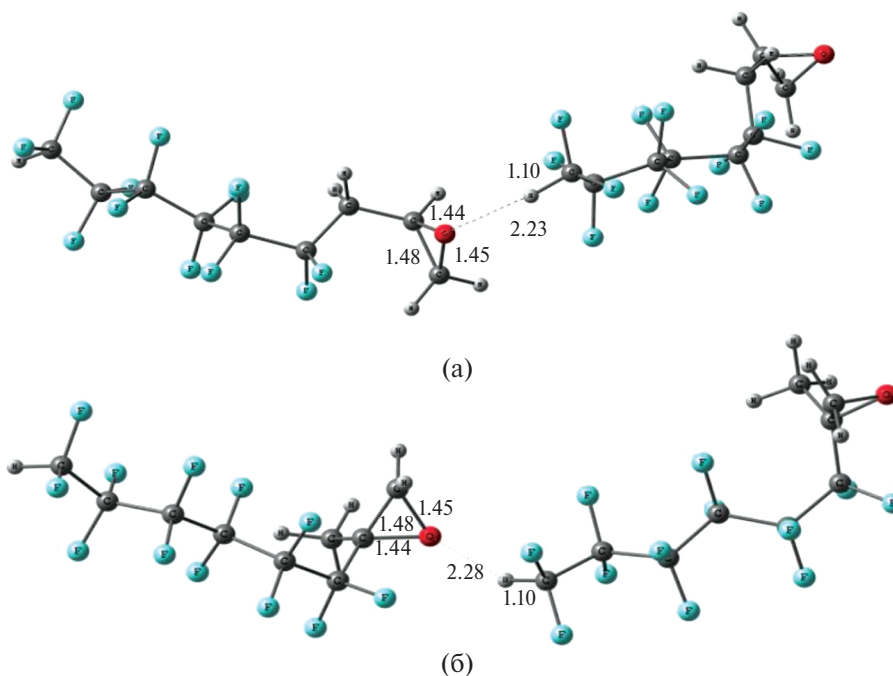


Рис. 7. Структура комплекса из двух теломеров, соединенных водородной связью по концевым группам CF_2H и атомом O фрагмента ОП с макрорадикалом, присоединенным к CH_3 -группе (а) или оксетановому циклу (б).

На рис. 6 и в табл. 1 можно видеть описание группы пиков в спектральном диапазоне 1842–1571 cm^{-1} гауссовыми линиями. Отнесение пиков было сделано на основании литературных данных [29]. Результаты декомпозиции, когда варьировались

все параметры, показали, что достаточно трех пиков (2, 4 и 5) для описания этого фрагмента спектра. Минорные пики 1, 3 и 6 можно рассматривать как подгоночные. Основной вклад в эту часть спектра дают валентные колебания карбонильной группы.

Второй по важности вклад мы связываем с колебаниями двойных связей $C=C$ (1650 см^{-1} , пик 5). Мы считаем, что значение 1650 см^{-1} несколько превышает характерное значения для деформационных колебаний адсорбированных молекул воды. Попытку ввести в рассмотрение адсорбированную воду (пик 6) можно считать неудачной. Пики 1650 и 1733 см^{-1} неплохо согласуются с рассчитанными значениями 1630 и 1732 см^{-1} для $C=C$ и $C=O$ колебаний. Для CO колебания концевой группы HCO рассчитанное значение 1764 наиболее сильно отличается от экспериментального 1682 см^{-1} . Можно связать это с более сильным влиянием окружения, так как для теломера с концевой $C=O$ группой дипольный момент 4 Д , что в 2 раза больше, чем для изомеров.

Это обуславливает больший энергетический эффект взаимодействия с окружением, и соответственно его большее влияние на свойства теломера. В качестве примера можно привести достаточно большую энергию взаимодействия основных теломеров (без раскрытия диоксетановых циклов) с участием эпоксидного атома O и $C-N$ связи концевой CF_2H группы (см. рис. 7), которая составляет 2.8 ккал/моль и 2.1 ккал/моль при расстояниях $H-O=2.23$ и 2.28 Å , для структур (а) и (б) на рис. 7 соответственно.

С учетом близости молекулярных характеристик ацетона и ОП как растворителей можно использовать оценку средней степени полимеризации ТФЭ из [21]:

$$\bar{n} \approx 2 \cdot 10^{-2} C \exp(E_a / RT), \quad (1)$$

где C — концентрация ТФЭ в моль/л, E_a — энергия активация реакций передачи цепи на растворитель. Для рассчитанной величины $E_a \sim 3\text{ ккал/моль}$ и $C \sim 1\text{ моль/л}$ она дает величину 4, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В растворах тетрафторэтилена в окиси пропилена с концентрациями $0.08-4.2\text{ моль/л}$ при малых интегральных дозах облучения ($\sim 10\text{ кГр}$) образуются теломеры, длина цепи которых зависит от концентрации мономера. Растворы теломеров в ОП с длиной цепи $n < 6$ остаются гомогенными при начальной концентрации ТФЭ $< 0.2\text{ моль/л}$. В более концентрированных растворах образуются коллоидные частицы со средней длиной цепи $n = 6-15$. Появление однородного геля наблюдается при начальной концентрации ТФЭ больше 0.6 моль/л (с длиной цепи $n > 15$). В структуре фтортеломера ОП в основном сохраняется концевая функциональная эпоксигруппа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010. Т. 72. С. 117.
2. White W.R., Dueser M., Reed W.A., Onishi T. // IEEE Photonics Techn. Lett. 2000. V. 12. P. 347.
3. Gravina R., Testa G., Bernini R. // Sensors. 2009. V. 9. P. 10423.
4. McKee L.W. / Fluorinated coatings and finishes handbook. PDL Series. N.Y.: Andrew Publ., 2005.
5. Ameduri B., Boutevin B. Well-architected fluoropolymers: Synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2004.
6. Potemkin I.I., Palyulin V.V. // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. P. 163.
7. Erukchovich I., Theodorakis P.E., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 054906.
8. Soules A., Pozos C., Ameduri B., Joly-Duhamel C., Es-sahli M., Boutevin B. // J. Polym. Sci. A. 2008. V. 46. P. 3214.
9. Schuman P.D. US Patent 5690863, November 25, 1997.
10. Mah S., Choi J., Lee H., Choi S. // Fibers and Polymers. 2000. V. 1. P. 1.
11. Chen Y., Zhang G., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 269.
12. Casagrande C., Fabre P., Raphael E., Veyssie M. // Europhys. Lett. 1989. V. 9. P. 251.
13. Dendukuri D., Hatton T.A., Doyle P.S. // Langmuir 2007. V. 23. P. 4669.
14. Elemants A.A.W., Lei S., De Feyer S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 7298.
15. Cadeddu A., Ciesielski A., El Malah T., Hecht S., Samori P. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 10578.
16. Ким И.П., Шестаков А.Ф. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 44. С. 516.
17. Ким И.П., Перепелицина Е.О., Шестаков А.Ф., Шульга Ю.М., Куница А.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 511.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
19. Stevens W.J., Bash H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 12. P. 6026.
20. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. Шестаков А.Ф., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 44. С. 555.
22. Ким И.П., Колесникова А.М. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. С. 1782.
23. Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. С. 399.
24. Ким И.П., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. С. 406.

25. Zhang Y., Lam Y.M. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 285. P. 80.
26. Chou S.-H., Tsao H.-K., Sheng Y.-J. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 034904.
27. Liang C.Y., Krimm S. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 563.
28. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // Radiation Physics and Chemistry. 2000. V. 59. P. 317.
29. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1979.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PROPYLENE OXIDE FLUOROTELOMERS

I. P. Kim^{a, *}, A. F. Shestakov^a, Yu. M. Shulga^a, V. Yu. Gak^a, S. R. Allayarov^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

^{*}*E-mail: ipkim@icp.ac.ru*

Telomers are formed under the action of gamma rays from a ⁶⁰Co source at room temperature in solutions of tetrafluoroethylene in propylene oxide with concentrations of 0.08–4.2 mol/L; telomer chain length depends on the monomer content in the solution. Monomer consumption during irradiation was controlled calorimetrically and gravimetrically; its complete conversion is observed at irradiation doses of 10–15 kGy. Molecular-mass characteristics of radiolysis products were determined by thermogravimetry. The telomers with chain length less than 6 form true solutions. At the degree of monomer polymerization 6–15 colloidal solutions are formed, at more than 15 – dense gels. In the structure of propylene oxide fluorotelomer, the end functional epoxy group is retained. The morphology of the coating layers was investigated by atomic force microscopy.

Keywords: radiation telomerization, tetrafluoroethylene, propylene oxide, fluorotelomer, hydrophobicity, quantum chemical modeling, AFM, IR spectrometry

УДК 544.174.2; 544.5

ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНО СЛОЖНОГО ТИТАНОЦЕНА ПО МЕТОДУ NBO

© 2025 г. Г. В. Лукова^{1, *}, А. А. Милов²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

DOI: 10.31857/S0023119325010097 EDN: SOYEJH

Определение заселенностей орбиталей и зарядовых характеристик координационных соединений — ключевая задача в фотонике состояний с переносом заряда, которая не может быть решена экспериментально. Заряды используются для оценки дипольного момента, молекулярной поляризации, многих квантовых свойств молекулярных систем и т.д. Моделирование электронно-структурных свойств соединений переходных металлов является сложной, порой нерешаемой проблемой. Недавно продемонстрировали [1–2], что наиболее популярный анализ заселенностей орбиталей Малликена [3] не работает

в показательном случае полярного металлокомплекса $\text{Ti}(\eta^5: \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (Cp — цикlopентадиенил, рис. 1). Отметим, что в приближении Малликена свыше 80% из более двухсот методов систематического анализа предоставили [1, 2] нефизичные результаты (отрицательный заряд на металле, положительные заряды на лигандах и т.д.).

Металлоцены подгруппы титана (Ti, Zr, Hf) — класс металлоорганических соединений, обладающий самыми редкими и наименее изученными со-

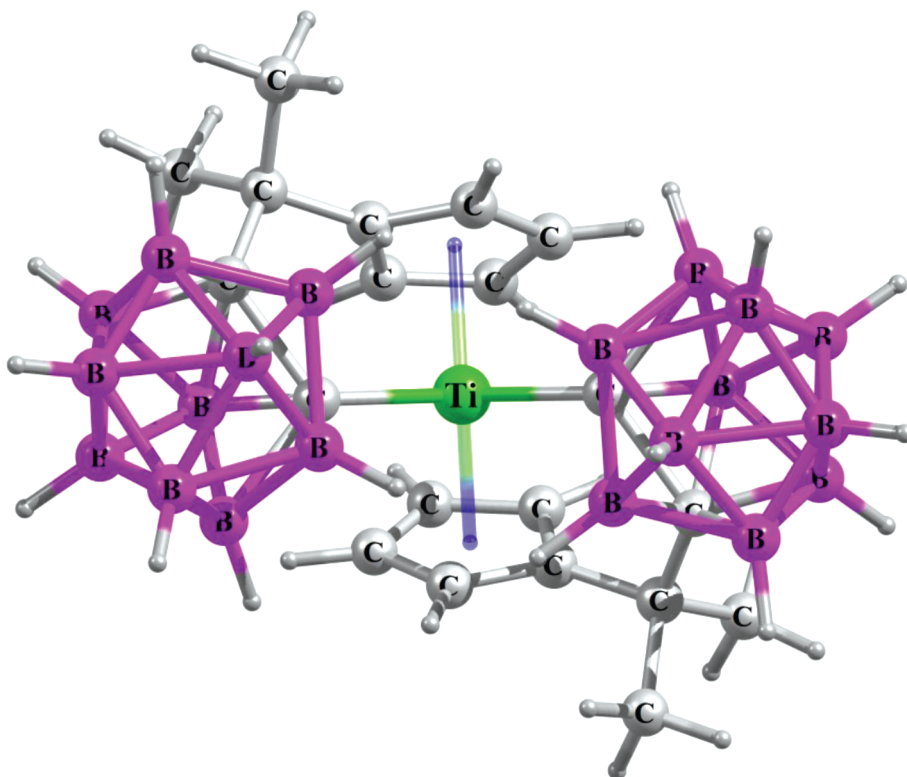


Рис. 1. Оптимизированная структура титаноцена дикарборанила в S_0 -состоянии.

Таблица 1. Зарядовые характеристики (NBO) $\text{Ti}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$

Метод	$q(\text{Ti})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
HF/QZVP	+1.485	−0.122	−0.712	+0.094
B3LYP/QZVP	+1.131	−0.029	−0.605	+0.072
HF/6-311G	+1.877	−0.255	−0.800	+0.118
HF/6-311G(3df, 3pd)	+1.872	−0.224	−0.822	+0.107
HF/6-311+G	+1.458	−0.104	−0.733	+0.106
HF/6-311+G(3df, 3pd)	+1.511	−0.114	−0.739	+0.098
B3LYP/6-311G	+1.518	−0.160	−0.701	+0.103
B3LYP/6-311+G(3df, 3pd)	+1.193	−0.036	−0.644	+0.082
CAM-B3LYP/6-311G	+1.509	−0.149	−0.709	+0.100
CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)	+1.190	−0.034	−0.647	+0.089
M06/6-311G(3df, 3pd)	+1.462	−0.101	−0.731	+0.100
HF/6-31G	+1.726	−0.233	−0.761	+0.134
HF/6-31+G(3df, 3pd)	+1.537	−0.168	−0.729	+0.128
B3LYP/6-31G	+1.421	−0.153	−0.678	+0.120
B3LYP/6-31+G(3df, 3pd)	+1.157	−0.058	−0.627	+0.110
CAM-B3LYP/6-31G	+1.401	−0.140	−0.680	+0.118
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	+1.208	−0.069	−0.633	+0.102
PBE0/6-31G	+1.362	−0.125	−0.672	+0.119
TPSSH/6-31G	+1.342	−0.122	−0.675	+0.127
M06/6-31G	+1.379	−0.132	−0.679	+0.123
M06/6-31+G(3df, 3pd)	+1.205	−0.074	−0.642	+0.112
HF/cc-pVTZ	+1.855	−0.267	−0.770	+0.110
B3LYP/cc-pVTZ	+1.536	−0.184	−0.681	+0.097
TPSSH/cc-pVTZ	+1.433	−0.152	−0.664	+0.101
M06/cc-pVTZ	+1.504	−0.167	−0.683	+0.097
B3LYP/cc-pVDZ	+1.719	−0.256	−0.730	+0.127
TPSSH/cc-pVDZ	+1.685	−0.245	−0.731	+0.133
M06/cc-pVDZ	+1.737	−0.261	−0.736	+0.130
HF/def2TZVP	+1.618	−0.176	−0.726	+0.094
CAM-B3LYP/def2TZVP	+1.390	−0.115	−0.652	+0.072
HF/TZVP	+0.475	+0.257	−0.573	+0.079
B3LYP/TZVP	+0.148	+0.323	−0.458	+0.061
CAM-B3LYP/TZVP	+0.121	+0.345	−0.464	+0.058
HF/DGDZVP	+1.730	−0.186	−0.814	+0.138
B3LYP/DGDZVP	+1.510	−0.143	−0.741	+0.129
HF/3-21G(d)	+1.931	−0.310	−0.793	+0.139
B3LYP/3-21G	+1.658	−0.233	−0.723	+0.122
CAM-B3LYP/3-21G(d)	+1.656	−0.226	−0.723	+0.122
B3LYP/SDD	+1.628	−0.202	−0.739	+0.130
B3LYP/LANL2DZ	+0.355	+0.235	−0.540	+0.128

Carb – карборанил $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. $>\text{CMe}_2$ – мостик между лигандами: Cp и $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В ряде случаев суммарный заряд молекулы отличается от нуля, что связано с округлением NBO зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

стояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными $^3\text{ПЗЛМ}$ [4–11]. Карбораны $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ обладают единой электронной системой; свойства карборанов и их производных карборанилов представляют фундаментальный интерес для теории химической связи, молекулярной фотоники.

В настоящей работе впервые в приближении естественного популяционного анализа (NPA, или в общем виде – NBO) [12, 13] систематически, с использованием ста методов оценены заселенности орбиталей и атомные заряды на примере титаноцена дикарборанила $\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (рис. 1), обладающего уникальными излучательными состояниями ПЗЛМ. Продемонстрировано, что NBO является хорошей альтернативой традиционному подходу Малликена, значительно лучше описывает распределение зарядов в соединении с высоким ионным характером.

Величина дипольного момента $\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ в S_0 -состоянии, полученная разными расчетными методами, находится в диапазоне 10–11 Дебай, что соответствует полярной молекуле и не характерно для металлоорганических соединений.

В табл. 1 приведены результаты расчетов атомных зарядов структурно сложного титаноцена в приближении NBO с использованием 40 популярных методов *ab initio* Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) при помощи программного комплекса GAUSSIAN 16 [14]. Все результаты получены для структур, соответствующих минимумам на поверхностях потенциальной энергии. В отличие от подхода Малликена, при котором величины зарядов целевого соединения меняются непредсказуемо вплоть до абсурдных [2], в случае подхода NBO при замене в методах разного уровня теории (HF, DFT) базисного набора QZVP и 6-311G на 6-31G, cc-pVTZ, cc-pVDZ и SDD, а также при добавлении диффузных и поляризационных волновых функций в базисы 6-31G и 6-311G сохраняется численная стабильность (табл. 1). Между тем, как и в случае подхода Малликена, в рамках NBO методы с базисами TZVP и LANL2DZ предоставили (табл. 1) недостоверные результаты: низкий заряд на металле (+0.1...+0.5) и высокий – на Cr-лигандах (+0.25...+0.35). Тем не менее подавляющее большинство из ста использованных методов разного уровня теории предоставили реалистичные данные: заряд на металле: +1.1...+1.8, заряды на лигандах: –0.05...–0.35 (циклопентадиенилы) и –0.50...–0.80 (карборанилы). Соответственно, приближение NBO

гораздо более надежно описывает атомные заряды целевой полярной молекулы и в значительной степени не зависит от базисного набора.

Итак, распределение заряда по атомам определяет пары доноров и акцепторов, в том числе и перенос заряда в молекуле. Для одной и той же молекулярной системы величина заряда на атомах может существенно различаться в зависимости от используемого подхода (Малликен, NBO и т.д.), метода расчета (HF, DFT и др.) и базисного набора. Основываясь на предварительных результатах систематического исследования полярного соединения – титаноцена дикарборанила, можно говорить о том, что естественный популяционный анализ NBO – это более совершенный подход, который, по-видимому, решает большинство проблем традиционной схемы Малликена, в частности демонстрирует численную стабильность по отношению к изменениям базисного набора.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН (№ госрегистрации 124013000686-3), госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукова Г.В., Милов А.А. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 437.
2. Лукова Г.В., Милов А.А. // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58. № 6. С. 428.
3. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
4. Loukova G.V. Springer Handbook of Inorganic Photochemistry. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A.O.T. Patrocinio. Springer Handbooks. Cham: Springer, 2022. P. 459.
5. Loukova G.V. Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N.Y.: Nova Sci. Pub., 2010. P. 159.
6. Loukova G.V., Smirnov V.A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
7. Loukova G.V. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
8. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
9. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
10. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 6.
11. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17822.

12. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 735.
13. *Weinhold F., Landis C.R., Glendening, E.D.* // Int. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 35. P. 399.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.

CHARGE CHARACTERISTICS OF STRUCTURALLY COMPLEX TITANOCENE BY THE NBO METHOD

G. V. Loukova^{a, *}, A. A. Milov^b

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

^b*Southern Scientific Center, RAS, Rostov-on-Don, Russia*

**E-mail: gloukova@mail.ru*