

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРА: АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ MALDI-TOF

© 2025 г. Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова¹, А. А. Занин^{1,*}, Е. Г. Кривобородов¹,
С. Е. Караваев¹, Н. А. Ксенофонтов¹, Т. О. Мирзаалиев¹

Поступило 30.04.2025 г.
После доработки 04.07.2025 г.
Принято к публикации 10.07.2025 г.

В статье рассмотрены результаты исследования влияния состава реакционной среды (дистиллированная вода или водные растворы ацетонитрила и гипофосфита натрия) на процесс полимеризации элементного фосфора под воздействием ускоренных электронов. Проведение полимеризации в водной среде исключает прямой контакт с воздухом, что делает процесс более безопасным, а добавление в воду различных химических веществ позволяет изменять параметры процесса. Показано, что в среде водных растворов ацетонитрила и гипофосфита натрия конверсия фосфора повышается на 7%, а на начальной стадии процесса наблюдается увеличение скорости полимеризации, по сравнению с экспериментами при использовании воды в качестве реакционной среды. Состав и строение полученных в ходе электронно-лучевой полимеризации фосфорсодержащих полимеров охарактеризованы методом времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-TOF).

Ключевые слова: фосфор, фосфорсодержащие полимеры, ускоренные электроны, химия высоких энергий, MALDI-TOF

DOI: 10.7868/S3034511125040019

В последние годы полимерные формы фосфора, в том числе красный фосфор, активно исследуются, что обусловлено появлением новых областей его использования. Красный фосфор имеет широкий спектр применений в области устойчивой энергетики и охраны окружающей среды [1] и используется для получения электродов (в виде фосфорно-углеродного композита) для натрий-ионных и литий-ионных аккумуляторов [2–5], полифосфидных дианионовых чернил [6], фосфорена [7], в том числе для использования в суперконденсаторах (в виде композита с полианилином) [8], гибридных квантовых точек (в комбинации с черным фосфором) для сенситизированных солнечных элементов [9], фотокатализаторов [10, 11], антипиренов [12]. В связи с этим актуальной задачей представляется разработка эффективных методов синтеза фосфорсодержащих полимеров с возможностью управления их физико-химическими характеристиками, что может быть достигнуто за счет сочетания различных способов инициирования

процесса полимеризации (вещественного или неведущего) и изменения параметров реакционной среды.

В целом, наиболее распространенным является высокотемпературный метод получения полимерных форм фосфора, который используется в промышленности из-за его относительной дешевизны. Однако для него характерны многоступенчатость процесса, высокое энергопотребление и, самое главное, опасность для человека и окружающей среды из-за большого количества вредных побочных продуктов (например, фосфина) [13]. Использование ионизирующего излучения в качестве альтернативного метода инициирования полимеризации позволило решить данные проблемы [14, 15], однако необходимость наличия вещественного источника ионизирующего излучения (радионуклидов) влечет за собой потенциальную опасность радиоактивного заражения. Альтернативным способом является использование пучка ускоренных электронов.

Для исследования параметров полимеризации элементного фосфора под воздействием ускоренных электронов был выполнен ряд экспериментов в различных реакционных средах.

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

*E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

В целях изучения влияния среды на процесс конверсии белого фосфора в красный под действием ускоренных электронов выбраны следующие реакционные среды: дистиллированная вода, водный раствор ацетонитрила с концентрацией 0.01 М, водный раствор гипофосфита натрия с концентрацией 1.8×10^{-5} М. Ацетонитрил и гипофосфит натрия были выбраны как потенциальные акцепторы промежуточных частиц, в первую очередь свободных радикалов; при выборе концентрации водных растворов ацетонитрила и гипофосфита натрия учитывались условия проведенных ранее исследований [14].

Образцы белого фосфора очищались от незначительных примесей в присутствии дихромата калия и разбавленной серной кислоты при температуре 338–353 К в течение не менее 2 ч и многократно промывались дистиллированной водой. Образцы очищенного белого фосфора помещали в пробирки из кварцевого стекла, заполненные соответствующей реакционной средой, и облучали пучком ускоренных электронов на ускорителе электронов Электроника УЭЛВ-10-10-С-70 с магнетроном МИ-470 (Россия). Дозиметрию проводили с использованием стандартного образца поглощенной дозы протонного и электронного излучения СО ПД(Ф)Е-5/50. Значения поглощенной дозы варьировали в пределах 400–4000 кГр, что позволяло выявить характер зависимости конверсии элементного фосфора от величины поглощенной дозы.

Для выделения образовавшегося продукта использовали многократную очистку на экстракторе Сокслета. Сухой остаток, полученный в ходе экстракции, представлял собой твердые агломераты оранжевого цвета различных оттенков, что соответствует полимерной форме

фосфора различной степени полимеризации. На основании результатов гравиметрического анализа исходных и облученных образцов были определены значения конверсии белого фосфора в фосфорсодержащие полимеры. Анализ зависимости конверсии α от поглощенной дозы (рис. 1) показал ее линейный характер, причем во всех случаях выделяются два участка, соответствующие интервалам значений поглощенной дозы: ниже 800 и выше 1000 кГр. Можно предположить, что в интервале значений поглощенной дозы 800–1000 кГр происходит смена механизма процесса полимеризации.

При более высоких поглощенных дозах (>1000 кГр) скорость процесса практически не зависит от состава реакционной среды. По-видимому, в этом диапазоне поглощенных доз ионизирующего излучения процессы полимеризации протекают в более глубоких слоях образца вследствие прямого ионизирующего действия ускоренных электронов на элементный фосфор, на что не влияет состав реакционной среды. Напротив, при меньших значениях поглощенной дозы (до 800 кГр) скорость процесса во всех средах выше, что может быть обусловлено сочетанием как прямого действия ускоренных электронов на элементный фосфор (полимеризация в массе образца), так и протекающих на поверхности образца реакций с участием продуктов радиолитической реакции среды. На это также указывает тот факт, что присутствие в реакционной среде ацетонитрила или гипофосфита натрия приводит к повышению конверсии, по сравнению с полимеризацией в дистиллированной воде.

Процентное соотношение элементов в образцах устанавливали методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного

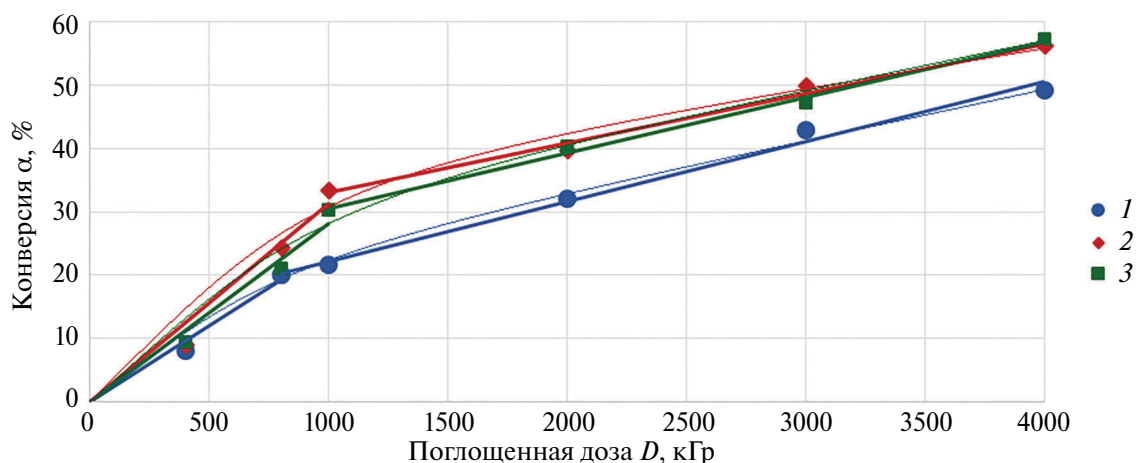


Рис. 1. Зависимость конверсии элементного фосфора α от поглощенной дозы D .

рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Показано, что в составе полученных фосфорсодержащих полимеров присутствует значительное количество кислорода (до 25%). В сочетании с предыдущими наблюдениями это может свидетельствовать о комплексе химических процессов, протекающих в поверхностных слоях образца элементного фосфора, который вступает в реакцию с широким спектром продуктов радиолиза воды (в том числе кислородсодержащих). Предположительно, активные частицы, образующиеся при радиолизе воды, инициируют полимеризацию фосфора, но впоследствии они могут взаимодействовать с растущей цепью полимерного фосфора, обрывая ее. Ацетонитрил и гипофосфит натрия могут реагировать с избытком продуктов радиолиза воды, выступая в роли акцепторов, тем самым предотвращая обрыв цепи.

При достижении поглощенной дозы 4000 кГр степень конверсии в образцах, синтезированных в водных растворах ацетонитрила и гипофосфита натрия, составила 56–57%, в то время как в дистиллированной воде конверсия не превышала 49%. Исходя из предположения, что при дальнейшем увеличении значения поглощенной дозы полимеризация элементного фосфора будет протекать в основном в массе, путем экстраполяции можно определить, что для достижения конверсии 100% необходима поглощенная доза в диапазоне 9000–9500 кГр.

Структуру образцов устанавливали при помощи метода MALDI-TOF на масс-спектрометре Ultraflex II (Bruker, Германия) в режиме регистрации положительных ионов в рефлекторном режиме с ускоряющим напряжением 25 кВ; десорбция осуществлялась Nd:YAG-лазером, длина волны 355 нм без использования матрицы. Известно, что красный фосфор хорошо поддается лазерной десорбции и даже может быть использован для калибровки или в качестве матрицы при проведении спектрометрии методом MALDI-TOF [16–18]; по этой причине установление структуры образованных полимерных соединений проводилось именно этим методом.

MALDI-спектры полученных образцов были сопоставлены с MALDI-спектром коммерчески доступного красного фосфора квалификации “х.ч.” (АО Реахим, Россия): в масс-спектре можно наблюдать фрагментацию полимерных фосфорных цепей по димерам с массой 61.94 Да. Значения синглетных сигналов в точности соответствуют расчетным для определенных полимерных звеньев, к примеру, сигнал с m/z 836.368 относится к сегменту P_{27} с расчетной массой 836.301 Да [19]. На рис. 2–4 представлены MALDI-спектры образцов красного фосфора, полученных электронно-лучевой полимеризацией в различных средах — дистиллированная вода, водный раствор ацетонитрила и водный раствор гипофосфита натрия соответственно.

В спектрах всех образцов наблюдается последовательность сигналов ~ 61.9 Да, что свидетельствует

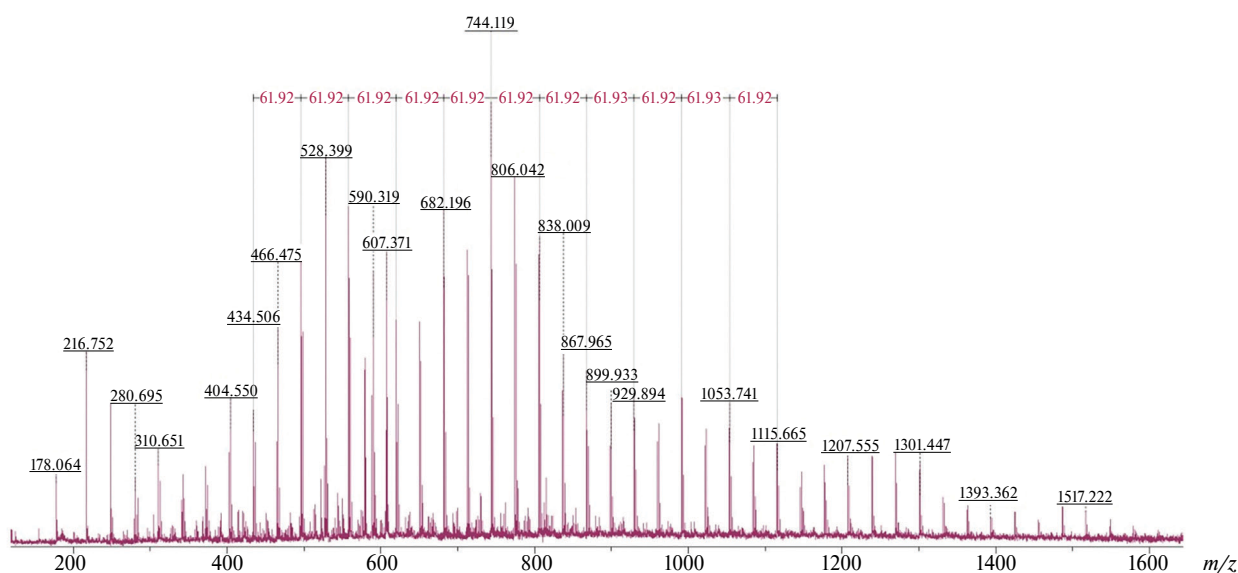


Рис. 2. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в среде дистиллированной воды (режим регистрации положительных ионов).

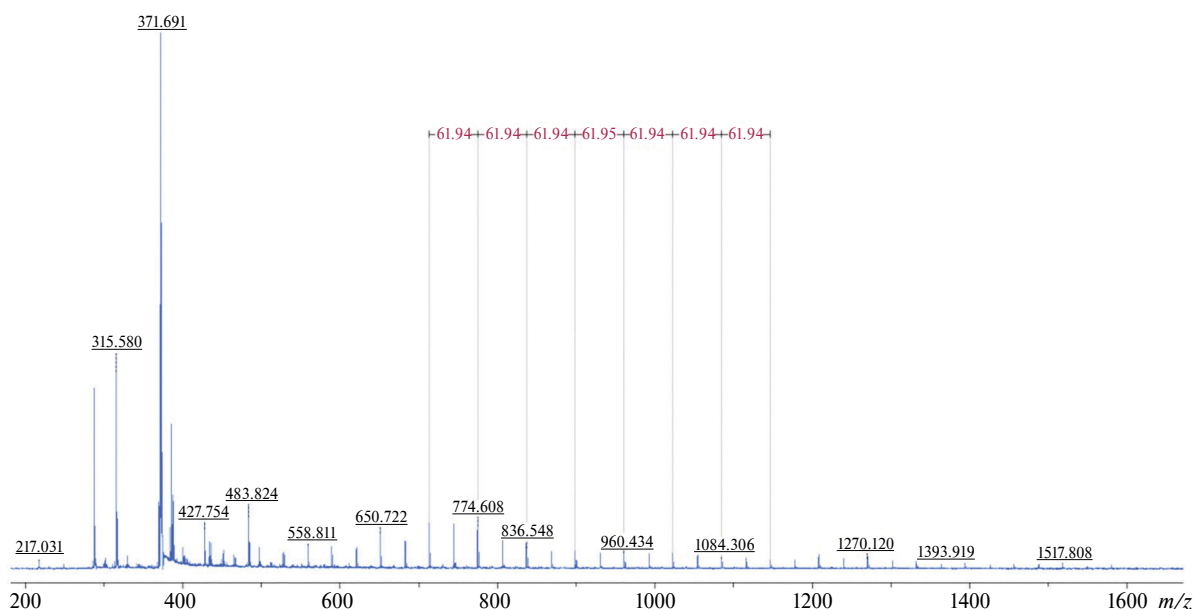


Рис. 3. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе ацетонитрила (режим регистрации положительных ионов).

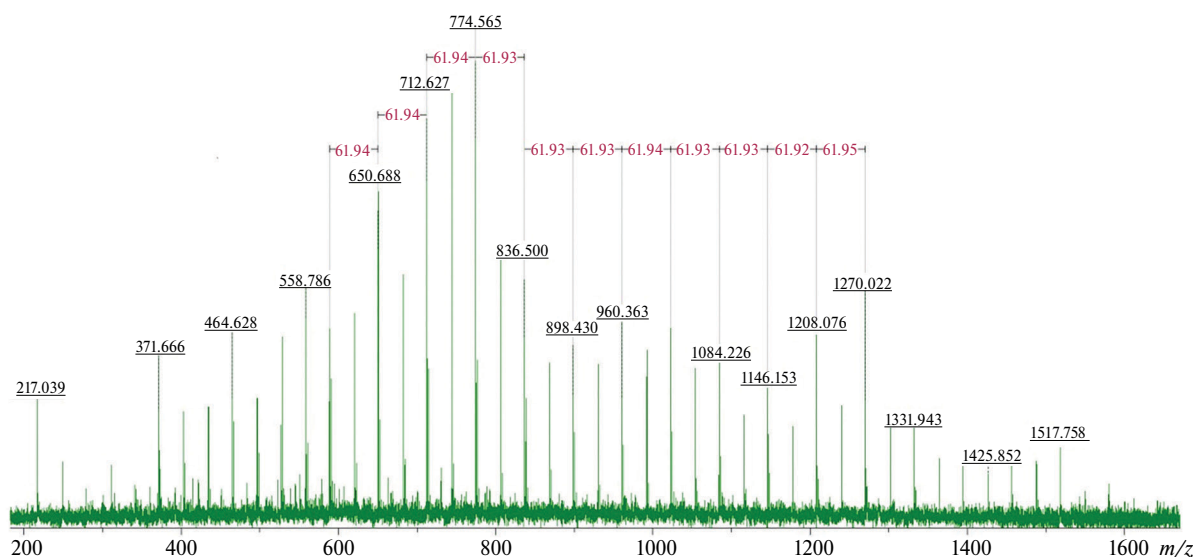


Рис. 4. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе гипофосфита натрия (режим регистрации положительных ионов).

о присутствии в образцах основной полимерной составляющей, реализующейся на спектрах в виде фрагментации по димерам фосфора P_2 . Однако более детальный анализ позволяет выявить структурные особенности образцов, синтезированных с использованием электронного ускорителя. В первую очередь необходимо отметить, что при сравнении относительной интенсивности сигналов хорошо заметно отсутствие выраженной доминанты димерной фрагментации в спектрах экспериментально полученных образцов (рис. 5). Это позволяет предположить наличие в структуре

экспериментально полученных полимеров дополнительных высокомолекулярных формаций.

Это предположение также подтверждается при анализе тонкой структуры фрагментации аналитических пиков в образцах (рис. 6). К примеру, сигнал m/z 774.435 (P_{25}) в образце коммерческого красного фосфора (рис. 6а) отличается на ~61.9 Да от сигнала m/z 836.368 (P_{27}) и на ~31 Да (один атом фосфора) от сигнала m/z 805.4. В то же время в образце, синтезированном в дистиллированной воде, сигнал m/z 805 отсутствует,

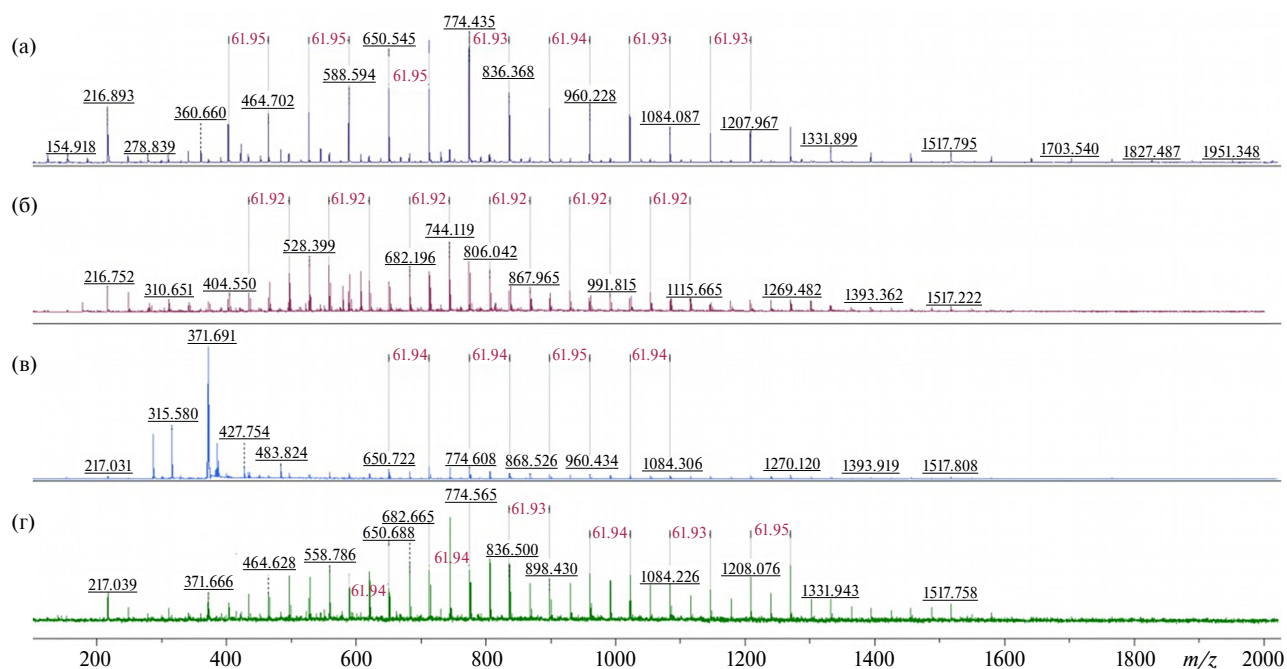


Рис. 5. Сравнение MALDI-спектров исследуемых образцов красного фосфора: коммерчески доступный [19] (а), синтезированный в дистиллированной воде (б), синтезированный в водном растворе ацетонитрила (в), синтезированный в водном растворе гипофосфита натрия (г).

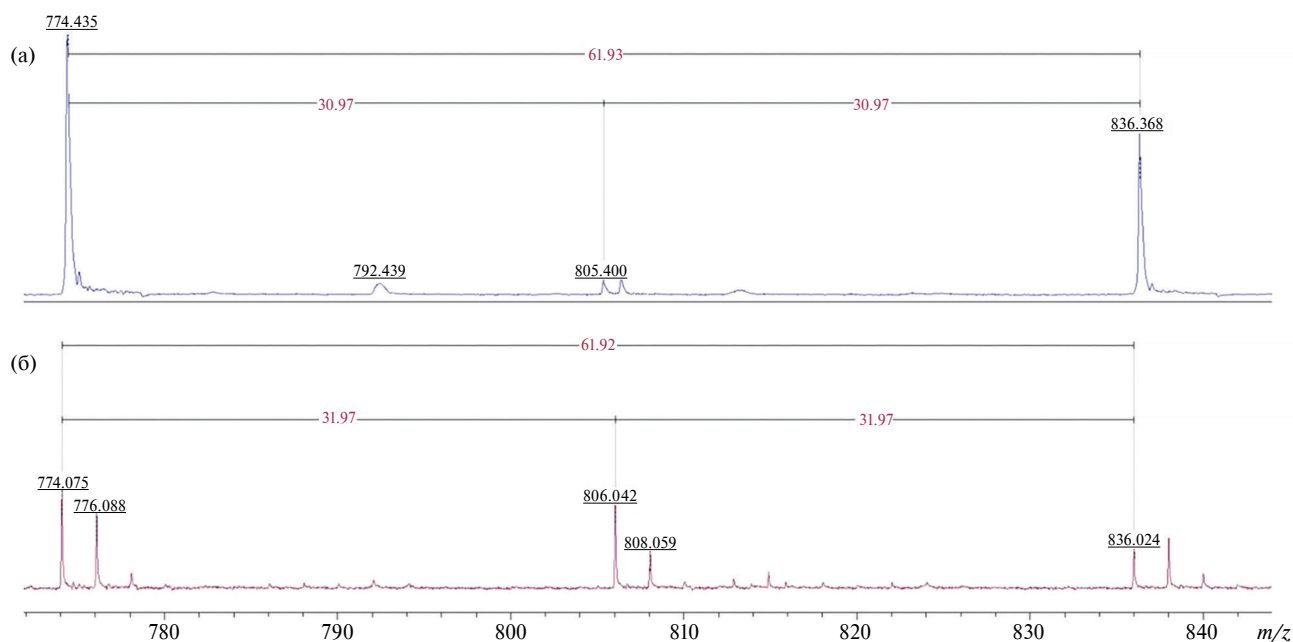


Рис. 6. Сравнение MALDI-спектров образцов коммерчески доступного красного фосфора (а) и полученного электронно-лучевой полимеризацией в дистиллированной воде (б).

но присутствует сигнал m/z 806 (рис. 6б), вследствие чего дельты между сигналами составляют 32 и 30 Да соответственно. Такое распределение можно объяснить присутствием в полимерной фосфорной цепи окисленных фрагментов: так, сигнал m/z 806, вероятно, следует относить к

фрагменту $P_{25}O_2$, а располагающийся рядом с ним сигнал m/z 808 — к $P_{23}O_6$.

Наличие окисленных полимерных сегментов в структуре образцов, возможно, обусловлено присутствием воздуха в исходном белом фосфоре, так как относительно высокое содержание кислорода

зафиксировано для всех экспериментальных образцов вне зависимости от среды.

В экспериментах для определения источника кислорода, в значительном количестве содержащегося в полученных образцах красного фосфора, была использована вода, обогащенная изотопом кислорода ^{18}O (H_2^{18}O). Условия пробоподготовки и облучения образцов были аналогичны остальным экспериментам, поглощенная доза составила 4000 кГр. При сравнении масс-спектров образцов, синтезированных в среде воды H_2^{18}O и в обычной воде, в высокомолекулярной области спектра (m/z 500–1600) не было выявлено качественных отличий, в низкомолекулярной области спектра (m/z 0–500) были заметны незначительные различия в структурах и интенсивности сигналов. Исходя из этого можно констатировать, что наличие окисленных фрагментов полимерной фосфорной цепи связано с присутствием молекулярного кислорода, растворенного в воде, откуда он адсорбируется фосфором; в противном случае при сравнении масс-спектров образцов можно было бы наблюдать расхождение m/z на 2, 4, 6, 8 или более единиц.

Также обращает на себя внимание наличие в спектре образца, полученного в водном растворе ацетонитрила, выраженного превосходства аналитического пика m/z 371.691 (P_{12}), чего не наблюдается в спектрах трех других образцов.

Для получения дополнительной информации о структуре полимеров был проведен анализ

образца, синтезированного в водном растворе ацетонитрила, и коммерчески доступного красного фосфора в режиме tandemной масс-спектрометрии (МС/МС) по сигналу m/z 371.7 (рис. 7). Так как сигнал m/z 371.7 соответствует фрагменту P_{12} , в спектре коммерческого красного фосфора он также присутствует, но слабо интенсивен.

В режиме МС/МС аналитического пика m/z 371.7 коммерческого красного фосфора наблюдается разложение на 5 сегментов с разницей в сигналах ~ 31 Да (рис. 7а), что соответствует массе одного атома фосфора. Конечный сегмент m/z 216.9 – это осколок полимерной фосфорной цепи P_7 ; далее фрагментации не происходит, вследствие чего можно сделать вывод о высокой устойчивости кластера P_7 как начального участка полимерной цепи. В спектре образца, синтезированного в водном растворе ацетонитрила, наблюдается гораздо больше сигналов малых масс и серии сигналов с разницей в 14 Да (рис. 7б), что можно отнести к присутствию в образце атомов азота. Также в данном образце отсутствует сигнал m/z 216.9 (P_7), что может свидетельствовать об ином характере инициирования процесса полимеризации исходного белого фосфора. При этом в образце присутствуют сигналы от сегментов P_8 , P_{10} и P_{11} , исходя из чего можно констатировать наличие в структуре образца нескольких полимерных составляющих, в том числе и цепочек чистого красного фосфора.

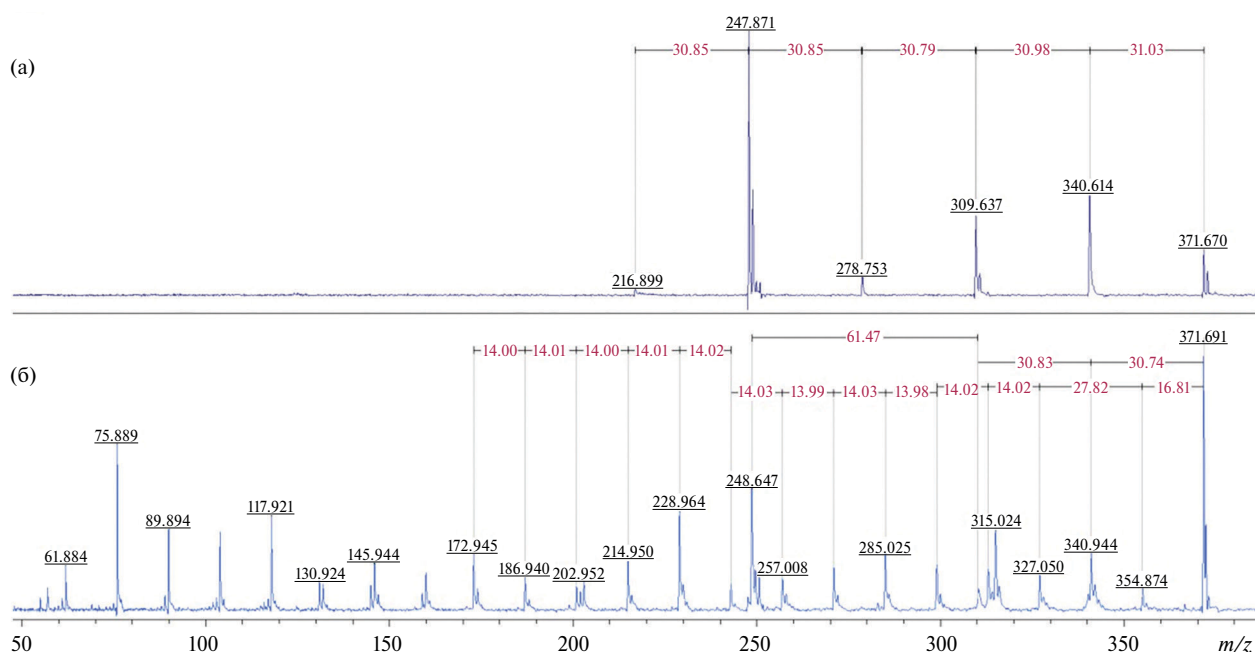


Рис. 7. MALDI-спектры образцов, зарегистрированные в режиме МС/МС для сигнала m/z 371.7 коммерчески доступного красного фосфора (а) и образца, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе ацетонитрила (б).

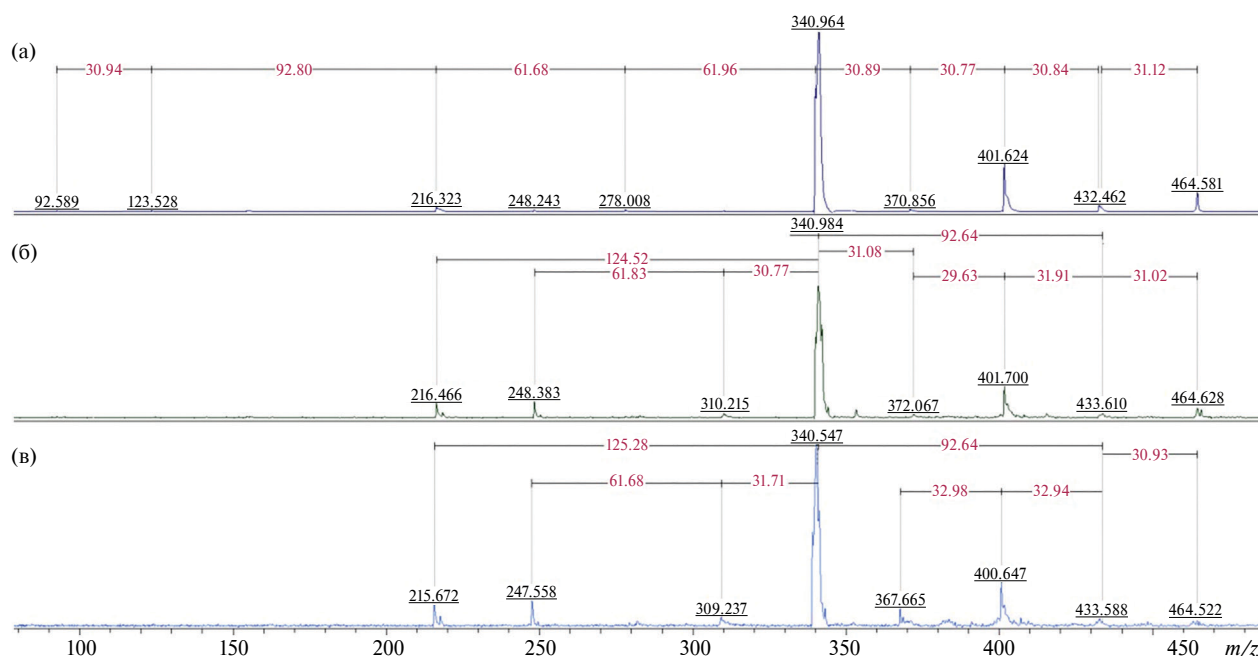


Рис. 8. MALDI-спектры образцов, зарегистрированные в режиме МС/МС для сигнала m/z 464.6 коммерчески доступного красного фосфора (а) и образцов, полученных электронно-лучевой полимеризацией в водных растворах гипофосфита натрия (б) и ацетонитрила (в).

Для углубленной оценки влияния среды на состав и структуру конечных полимерных продуктов был проведен анализ методом тандемной масс-спектрометрии сигналов, присутствующих в образцах коммерческого красного фосфора и синтезированных с помощью электронного ускорителя в водных растворах ацетонитрила и гипофосфита натрия. Для этого был выбран сигнал m/z 464.6 (рис. 8).

В отличие от сигнала m/z 371.7, МС/МС-сигнатуры образцов аналитического пика m/z 464.6 достаточно схожи. Заметны различия в дельтах между сигналами в области масс 350–450 Да, где в экспериментально полученных образцах сигналы не всегда фрагментируются по массе ~ 31 Да. В частности, в образце, полученном в водном растворе ацетонитрила, присутствует сигнал m/z 367.6 (рис. 8в), отсутствующий в остальных спектрах, причем сигнал m/z 371.7, соответствующий P_{12} , отсутствует, что дополнительно указывает на иной характер протекания процесса полимеризации.

ВЫВОДЫ

Методом электронно-лучевой полимеризации белого фосфора в различных средах получены образцы красного фосфора. По результатам MALDI-TOF масс-спектрометрии можно заключить, что все синтезированные образцы являются полимерным фосфором, поскольку их сигнатура сходна с сигнатурой образцов

коммерчески доступного красного фосфора. Во всех экспериментально полученных образцах зарегистрировано относительно высокое содержание кислорода, что дополнительно подтверждается при анализе тонкой структуры сигналов MALDI-спектров. Помимо основной полифосфидной составляющей, структура образцов содержит кислородсодержащие фрагменты, присутствие которых связано с наличием в исходном белом фосфоре растворенного кислорода воздуха, что подтверждается результатами анализа образцов, полученных в среде воды $H_2^{18}O$. Показано, что условия синтеза влияют на структуру конечных полимеров. Так, для образца, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе ацетонитрила, наблюдается искаженное распределение по интенсивности сигналов, а при анализе сигнала от сегмента P_{12} (m/z 371.7) методом тандемной масс-спектрометрии зафиксировано большое количество дополнительных сигналов в области малых масс и отсутствие сигнала от начального сегмента полимерной цепи P_7 . Таким образом, можно заключить, что присутствие в воде ацетонитрила влияет на механизм полимеризации фосфора под действием пучка ускоренных электронов на стадии инициации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность научному консультанту по радиационно-технической обработ-

ке материалов на линейном ускорителе электронов к.х.н. А.Б. Иванову (ЗАО “ИНТЕХ”); Виртуальному центру перспективных исследований “От фундаментальных принципов к новым материалам” РХТУ им. Д.И. Менделеева и Институту биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича за помощь в проведении экспериментов и получении аналитических результатов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнения в рамках гранта РНФ 23-23-00543 “Фундаментальные основы синтеза высокомолекулярных фосфор- и серосодержащих соединений с заданными эксплуатационными свойствами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H., Wang J., Lai G., Dou Y., Gao J., Duan Z., Feng X., Wu Q., He X., Yao L., Zeng L., Liu Y., Yang X., Zhao J., Zhuang S., Shi J., Qu G., Yu X.-F., Chu P.K., Jiang G. // *Chem. Soc. Rev.* 2023. V. 52. № 16. P. 5388–5484. <https://doi.org/10.1039/D2CS01018F>
2. Han Z., Yang X., Yao H., Ran C., Guan C., Lu K., Yang C., Fu L. // *Energy Technol.* 2025. V. 13. № 1. 2401320. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.202401320>
3. Zhou J., Ye W., Lian X., Shi Q., Liu Y., Yang X., Liu L., Wang D., Choi J.-H., Sun J., Yang R., Wang M.-S., Rummeli M.H. // *Energy Storage Mater.* 2022. V. 46. P. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.042>
4. Sun Y., Wang L., Li Y., Li Y., Lee H.R., Pei A., He X., Cui Y. // *Joule.* 2019. V. 3. № 4. P. 1080–1093. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.017>
5. Bai J., Li Z., Wang X., Świerczek K., Wu C., Zhao H. // *Energy Mater. Adv.* 2024. V. 5. 0086. <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0086>
6. Strumolo M.J., Eremin D.B., Wang S., Mora Perez C., Prezhdo O.V., Figueroa J.S., Brutchey R.L. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 16. P. 6197–6201. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00370>
7. Smith J.B., Hagaman D., Ji H.-F. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. № 21. 215602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/21/215602>
8. Yilmaz O., Kalyon H.Y., Gencten M., Sahin Y. // *J. Energy Storage.* 2024. V. 79. 110133. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110133>
9. Yuan H., Zhao Y., Wang Y., Duan J., He B., Tang Q. // *J. Power Sources.* 2019. V. 410–411. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.011>
10. Fung C.-M., Er C.-C., Tan L.-L., Mohamed A.R., Chai S.-P. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 3. P. 3879–3965. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00068>
11. He D., Dong J., Zhang Y.-N., Zhang S., Zhang Y.-N., Qu J. // *Catalysts.* 2025. V. 15. № 3. 218. <https://doi.org/10.3390/catal15030218>
12. Gibertini E., Carosio F., Aykanat K., Accogli A., Panzeri G., Magagnin L. // *Surf. Interfaces.* 2021. V. 25. 101252. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101252>
13. Tarasova N., Zanin A., Sobolev P., Ivanov A. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. V. 197. № 5–6. P. 608–609. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2011885>
14. Tarasova N.P., Balitskii V.Yu. // *J. Appl. Chem. USSR.* 1991. V. 64. № 6. P. 1035–1040.
15. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Shevchenko V.P., Byakov V.M. // *Dokl. Phys. Chem.* 2008. V. 423. P. 335–338. <https://doi.org/10.1134/S0012501608120051>
16. Yang Z., Li W., Huang H., Ren S., Men Y., Li F., Yu X., Luo Q. // *Talanta.* 2022. V. 237. 122978. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122978>
17. O'Rourke M.B., Smith C.C., De La Monte S.M., Sutherland G.T., Padula M.P. // *Curr. Protoc. Mol. Biol.* 2019. V. 126. № 1. e86. <https://doi.org/10.1002/cpmb.86>
18. Zhang W., Andersson J.T., Räder H.J., Müllen K. // *Carbon.* 2015. V. 95. P. 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.057>
19. Тарасова Н.П., Занин А.А., Караваев С.Е., Ксенофонов Н.А., Иванов А.Б. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2024. Т. 38. № 1. С. 38–41.

Dedicated to the jubilee of Anatolii L. Buchachenko, Academician of the RAS

ELECTRON BEAM POLYMERIZATION OF PHOSPHORUS: MALDI-TOF ANALYSIS OF PRODUCT STRUCTURE

Corresponding Member of the RAS N. P. Tarasova^a, A. A. Zanin^{a, #}, E. G. Krivoborodov^a, S. E. Karavaev^a, N. A. Ksenofontov^a, T. O. Mirzaaliev^a

^aDmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

The article discusses the results of a study of the effect of the reaction medium composition (distilled water or aqueous solutions of acetonitrile and sodium hypophosphite) on the process of elemental phosphorus polymerization under the influence of accelerated electrons. Carrying out polymerization in an aqueous medium eliminates direct contact with air, which makes the process safer, and adding various chemicals to the solution allows to control the process parameters. It is shown that in an aqueous solution of acetonitrile and sodium hypophosphite, the conversion of phosphorus increases by 7%, and an increase in the polymerization rate is observed compared to using water as a reaction medium at the initial stage. The composition and structure of phosphorus-containing polymers obtained during electron beam polymerization were characterized by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF).

Keywords: phosphorus, phosphorus-containing polymers, accelerated electrons, high-energy chemistry, MALDI-TOF