



Том 523

Июль–Август 2025



ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК.

ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

DOKLADY CHEMISTRY



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 523, 2025

ХИМИЯ

Электронно-лучевая полимеризация фосфора: анализ структуры продуктов методом MALDI-TOF

*Н. П. Тарасова, А. А. Занин, Е. Г. Кривобородов,
С. Е. Караваев, Н. А. Ксенофонтов, Т. О. Мирзаалиев*

3

Синтез симметричных 1,3-бис(полифторфенил)мочевин на основе хлорангидридов полифторбензойных кислот с потенциальным антимикробным действием

*А. Д. Барановский, Е. В. Щегольков, Я. В. Бургарт,
Н. А. Герасимова, Н. П. Евстигнеева, В. И. Салоутин*

11

Кристаллизация силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-5 из реакционных гелей с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и его применение в гидроизомеризации *n*-гексадекана

*Д. В. Серебренников, Н. А. Филиппова, А. И. Малунов, Р. З. Куватова,
О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, М. Р. Аглиуллин*

18

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тенденции развития научных исследований и рынка в области жидкокристаллических (ЖК) полимеров и ЖК-композитов. Обзорная статья

В. П. Шибеев, С. Н. Павлов, Н. В. Баленко

29

Синглет-триплетное возбуждение фосфоресценции тройных комплексов 1-бромонафталин– β -циклодекстрин–циклогексан при комнатной температуре

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

42

Влияние условий криохимического синтеза наночастиц оксидов железа на их размерно-структурные и магнитные параметры

*А. С. Шумилкин, О. И. Верная, Т. И. Шабатина, А. В. Шабатин,
Е. А. Овченков, Д. А. Панкратов, М. Я. Мельников*

50

CONTENTS

Volume 523, 2025

CHEMISTRY

Electron Beam Polymerization of Phosphorus: MALDI-TOF Analysis of Product Structure

*N. P. Tarasova, A. A. Zanin, E. G. Krivoborodov,
S. E. Karavaev, N. A. Ksenofontov, T. O. Mirzaaliev*

3

Synthesis of Symmetrical 1,3-Bis(polyfluorophenyl)ureas Based
on Polyfluorobenzoic Acid Chlorides with Potential Antimicrobial Action

*A. D. Baranovskiy, E. V. Shchegolkov, Ya. V. Burgart,
N. A. Gerasimova, N. P. Evstigneeva, V. I. Saloutin*

11

Crystallization of the Silicoalumophosphate Molecular Sieve SAPO-5 From Reaction Gels with Different
SiO₂/Al₂O₃ Ratios and Its Application in Hydroisomerization of *n*-Hexadecane

*D. V. Serebrennikov, N. A. Filippova, A. I. Malunov, R. Z. Kuvatova,
O. S. Travkina, B. I. Kutepov, M. R. Agliullin*

18

PHYSICAL CHEMISTRY

Trends in the Development of Scientific Research and the Market
in the Field of Liquid Crystalline (LC) Polymers and LC Composites. Review Article

V. P. Shibaev, S. N. Pavlov, N. V. Balenko

29

Singlet-Triplet Excitation of Room-Temperature Phosphorescence
of 1-Bromonaphthalene-β-Cyclodextrin-Cyclohexane Ternary Complexes

D. E. Makhrov, D. S. Ionov, I. V. Ionova, M. V. Alfimov

42

The Effect of Cryochemical Synthesis Parameters of Iron Oxide Nanoparticles
on Their Size, Structure and Magnetic Properties

*A. S. Shumilkin, O. I. Vernaya, T. I. Shabatina, A. V. Shabatin,
E. A. Ovchenkov, D. A. Pankratov, M. Ya. Melnikov*

50

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 сенситивизированных 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 реакционной 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

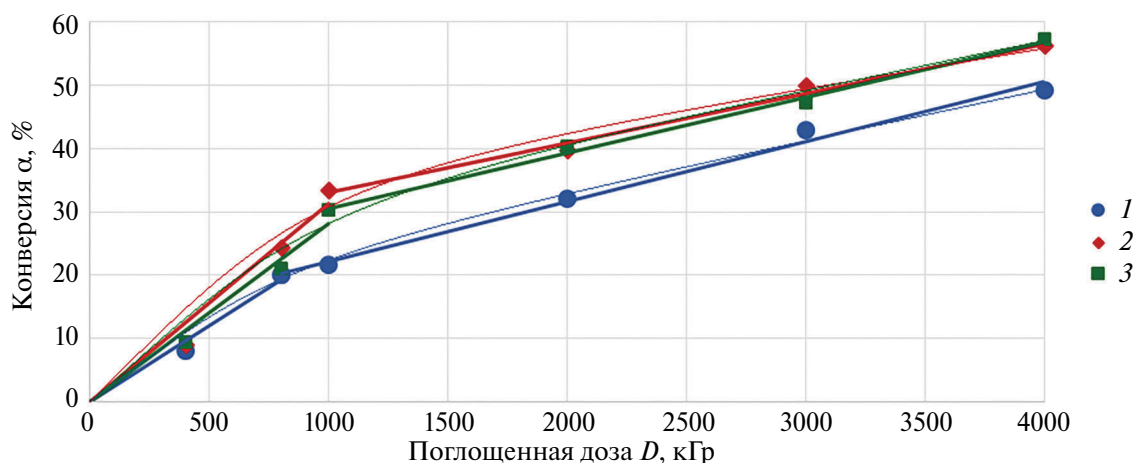


Рис. 1. Зависимость конверсии элементного фосфора α от поглощенной дозы D .

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

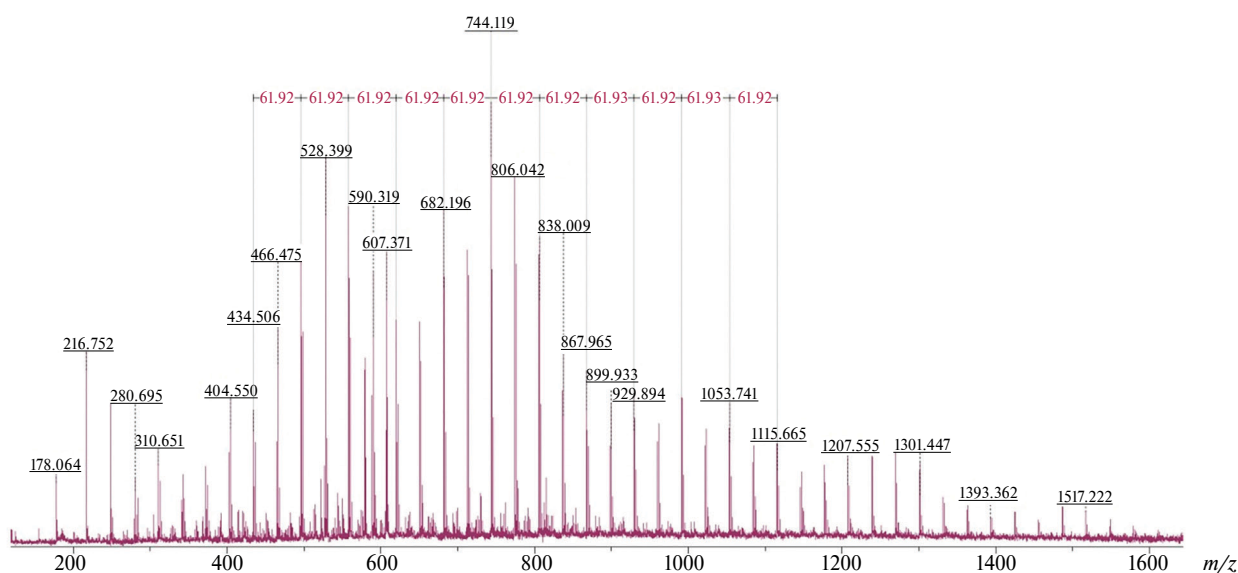


Рис. 2. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в среде дистиллированной воды (режим регистрации положительных ионов).

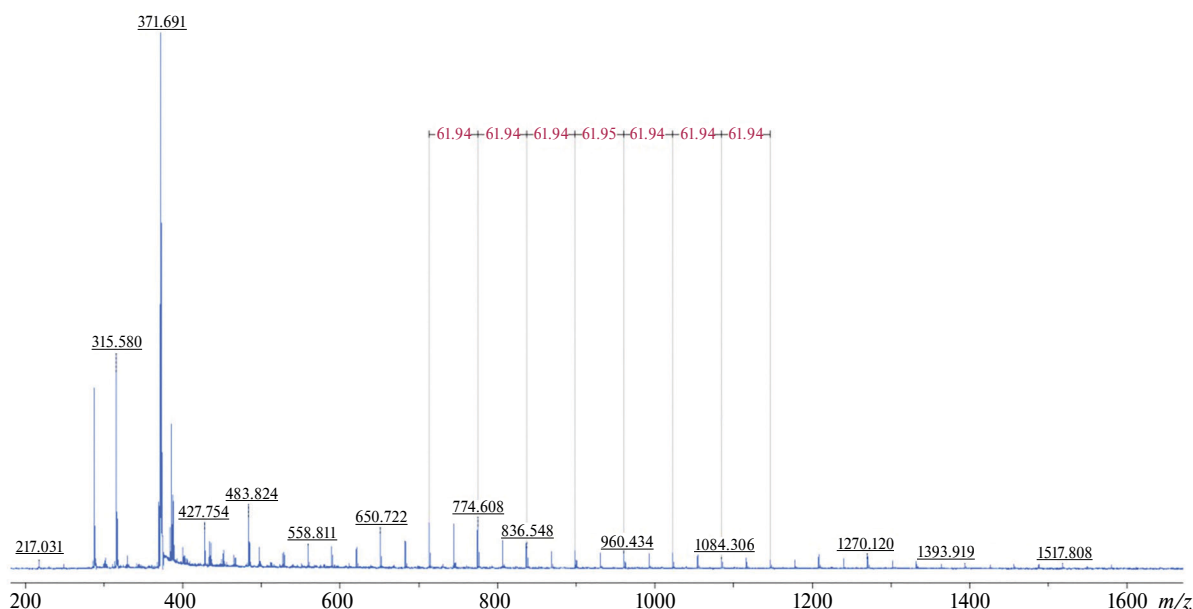


Рис. 3. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе ацетонитрила (режим регистрации положительных ионов).

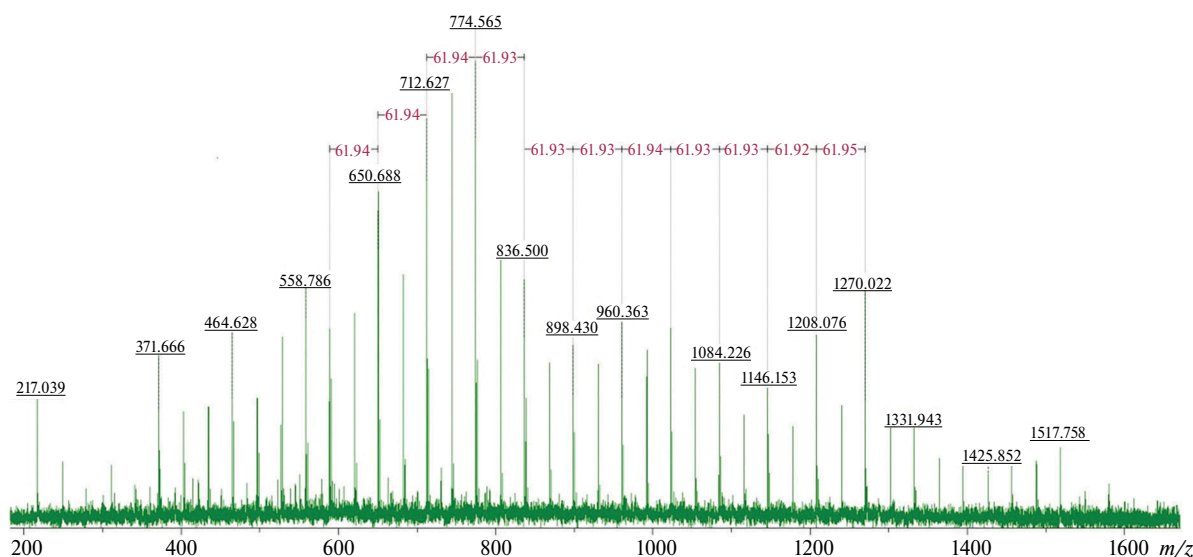


Рис. 4. MALDI-спектр (m/z 200–1600) красного фосфора, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе гипофосфита натрия (режим регистрации положительных ионов).

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,

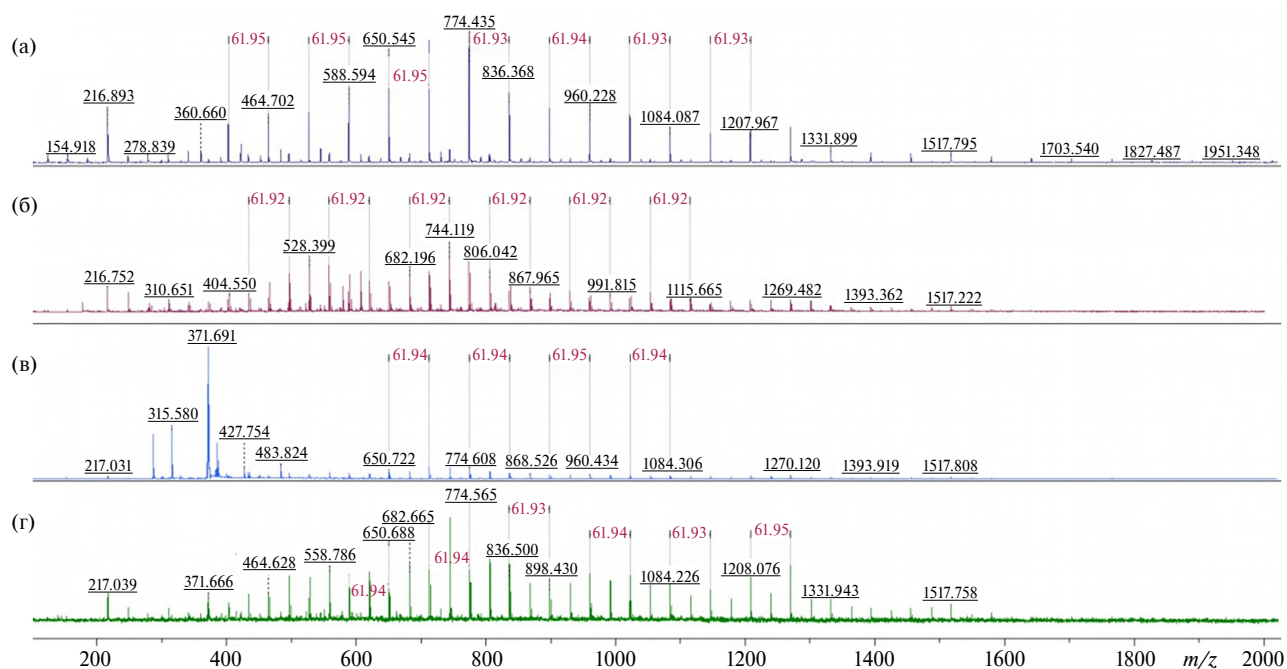


Рис. 5. Сравнение MALDI-спектров исследуемых образцов красного фосфора: коммерчески доступный [19] (а), синтезированный в дистиллированной воде (б), синтезированный в водном растворе ацетонитрила (в), синтезированный в водном растворе гипофосфита натрия (г).

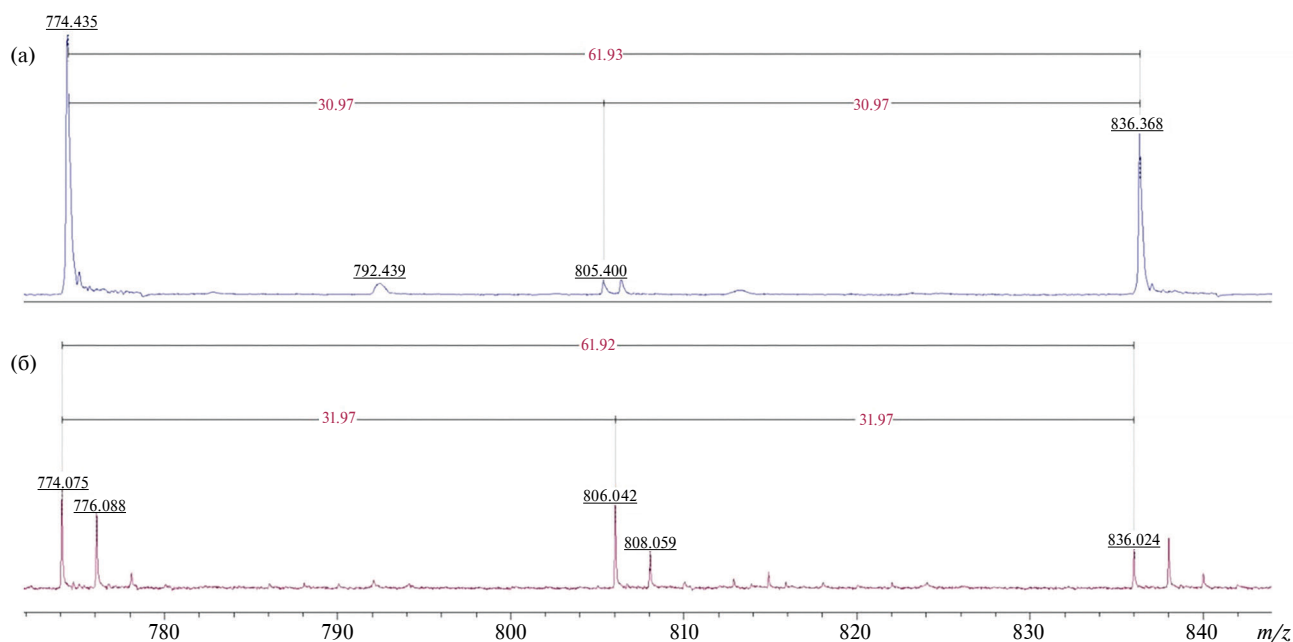


Рис. 6. Сравнение MALDI-спектров образцов коммерчески доступного красного фосфора (а) и полученного электронно-лучевой полимеризацией в дистиллированной воде (б).

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 тандемной 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.

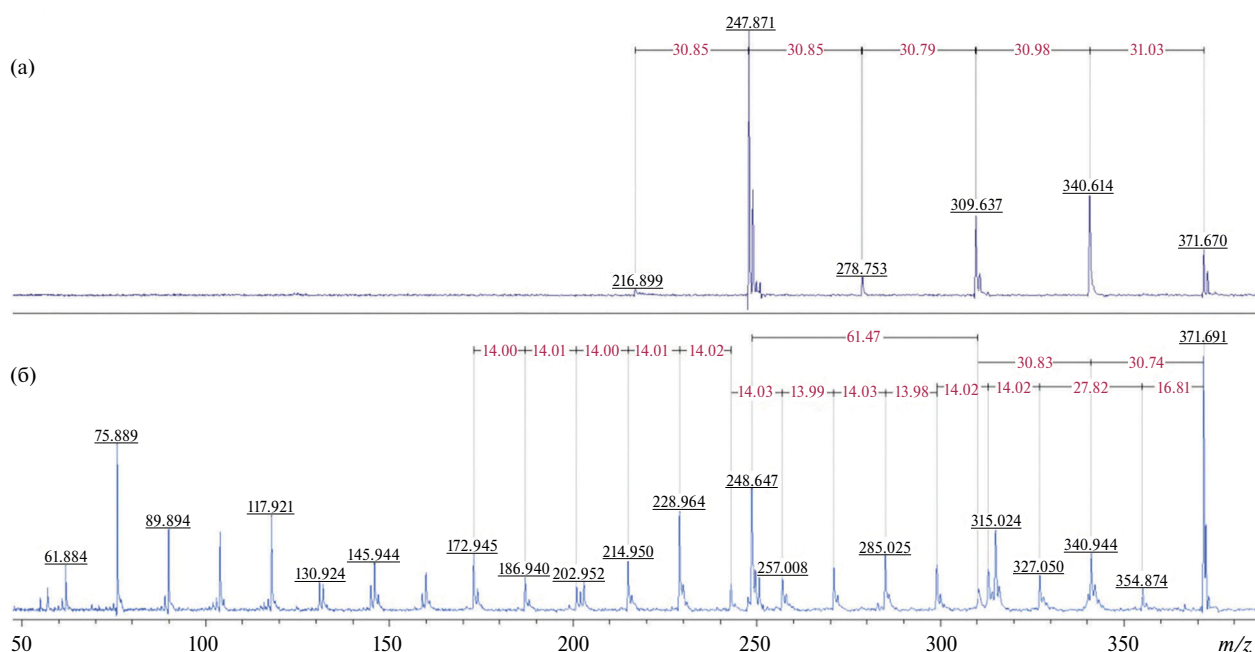


Рис. 7. MALDI-спектры образцов, зарегистрированные в режиме МС/МС для сигнала m/z 371.7 коммерчески доступного красного фосфора (а) и образца, полученного электронно-лучевой полимеризацией в водном растворе ацетонитрила (б).

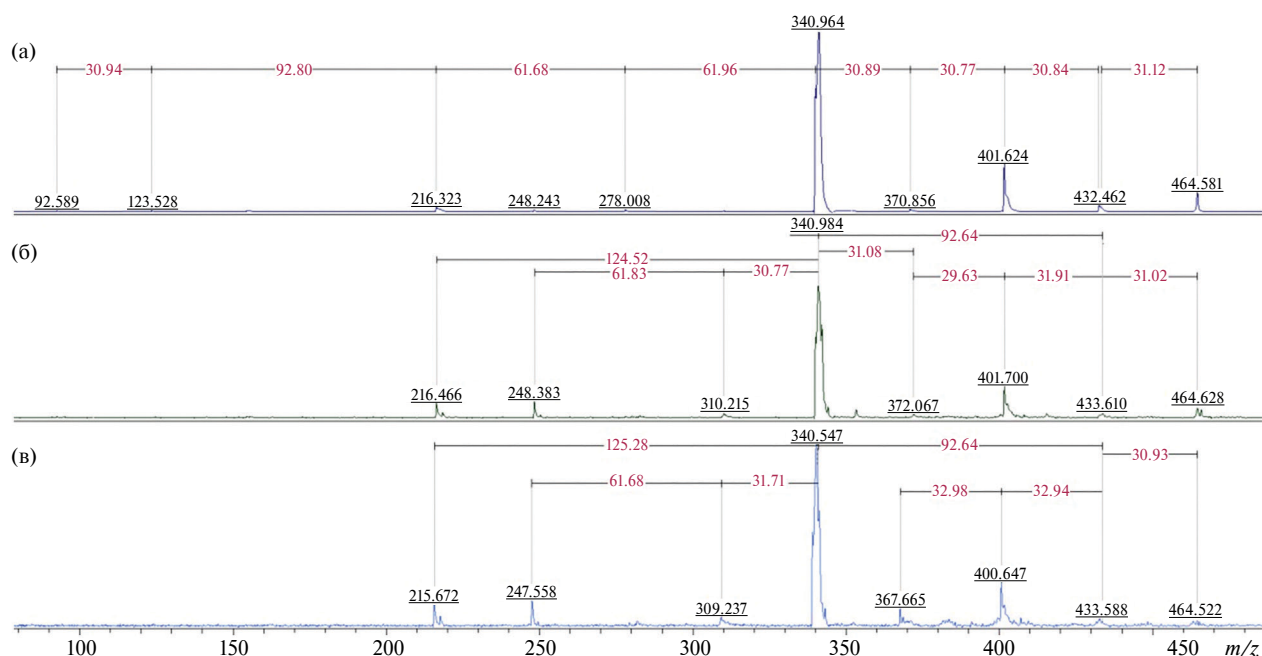


Рис. 8. MALDI-спектры образцов, зарегистрированные в режиме MS/MS для сигнала m/z 464.6 коммерчески доступного красного фосфора (а) и образцов, полученных электронно-лучевой полимеризацией в водных растворах гипофосфита натрия (б) и ацетонитрила (в).

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, MS/MS-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

УДК 547.495.2

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Усеина Меметовича Джемилева

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ 1,3-БИС(ПОЛИФТОРФЕНИЛ)МОЧЕВИН НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ ПОЛИФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ АНТИМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

© 2025 г. А. Д. Барановский¹, Е. В. Щегольков¹, Я. В. Бургарт¹, Н. А. Герасимова², Н. П. Евстигнеева², член-корреспондент РАН В. И. Салоутин^{1,*}

Поступило 24.06.2025 г.
После доработки 27.07.2025 г.
Принято к публикации 30.07.2025 г.

Разработан одnoreакторный метод синтеза симметричных 1,3-бис(полифторфенил)мочевин на основе взаимодействия хлорангидридов полифторбензойных кислот с азидом натрия и последующей перегруппировки Курциуса. Обнаружено, что 1,3-бис(3,4,5-трифтор-2-метоксифенил)мочевина обладает фунгистатическим действием в отношении штаммов патогенных дерматофитов и высокой антигонорейной активностью.

Ключевые слова: 1,3-бис(полифторфенил)мочевины, перегруппировка Курциуса, противогрибковая и антигонорейная активность, молекулярный докинг

DOI: 10.7868/S3034511125040024

Полифторароматические соединения имеют большое значение в органическом синтезе и медицинской химии благодаря специфическим возможностям их химической модификации и биологических взаимодействий [1–4]. При этом потенциал поиска на их основе новых физиологически активных соединений обусловлен тем, что около 30% фармацевтических препаратов содержат в своем составе атом(ы) фтора [5–7]. Например, можно выделить антибиотики фторхинолонового ряда (левофлоксацин, цiproфлоксацин, спарфлоксацин и т.д.), противогрибковые средства (флуконазол, вориконазол), гипогликемические препараты (ситаглиптин) и т.д. [8–17].

Значительные ресурсы для модификаций имеют полифторбензойные кислоты из-за способности реагировать по карбоксильному заместителю и полифторароматическому ядру [18]. Для них характерны реакции этерификации,

амидирования, восстановления, декарбоксилирования, металлкализируемого декарбоксилирующего кросс-сочетания, СН-функционализации, восстановительного гидродефторирования, нуклеофильного ароматического замещения, гетероциклизации и комплексообразования. Однако в литературе отсутствуют сведения об использовании полифторбензойных кислот или их производных в качестве синтон-блоков для получения 1,3-бис(полифторфенил)мочевин. При этом перспективность их синтеза обусловлена тем, что фторарилсодержащие мочевины обладают различным биологическим действием, например, известны противораковые препараты сорафениб и регорафениб [19], а также инсектицид дифлюбензурон [20].

Наиболее простым методом синтеза как симметричных, так и несимметричных бисарилмочевин является обработка ариламина фосгеном или его аналогом, трифосгеном (бис-трихлорметилкарбонат) [21–23]. Хотя этот подход и имеет такие достоинства, как, например, доступность исходных реагентов, но требует использования крайне токсичных соединений. Предложен синтез бисарилмочевин методом палладий-катализируемого арилирования мочевины [24], однако в этом случае используется дорогостоящая каталитическая система Pd₂dba₃/Xanthphos.

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук,
620066 Екатеринбург, Россия

²Уральский научно-исследовательский институт
дерматологии, венерологии и иммунопатологии,
620076 Екатеринбург, Россия

*E-mail: saloutin@ios.uran.ru

Более широкое применение находят методы синтеза мочевины на основе синтеза изоцианатов за счет перегруппировок Курциуса, Гоффмана и Лоссена. На наш взгляд, наиболее удобной для синтеза 1,3-бис(полифторфенил)мочевины является реакция Курциуса, заключающаяся во взаимодействии хлорангидридов бензойных кислот (напрямую [25] или путем предварительной обработки бензойных кислот хлорирующими агентами [26, 27]) и азидом натрия с получением ацилазидов, которые затем при нагревании могут подвергаться перегруппировке в соответствующие арилизоцианаты. Дальнейшее их нагревание в воде или введение в реакцию арил-аминов приводит к образованию симметричных или несимметричных бисарилмочевины соответственно.

Сперва для получения симметричных бисарилмочевины нами была выбрана методика [26], заключающаяся в обработке исходной пентафторбензойной кислоты **1a** трихлоризоциануровой кислотой (ТССА), трифенилфосфином и азидом натрия в дихлорметане и последующее нагревание образующегося ацилазида **2a** *in situ* в смеси дихлорметан/вода (4 : 1) (схема 1). Однако, по данным газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), в результате образуется смесь различных продуктов. При этом содержание целевой 1,3-бис(пентафторфенил)мочевины **3a** составляло около 20%. Замена ТССА на *N*-бромсукцинимид (NBS) или *N*-иодсукцинимид (NIS) позволило повысить выход целевого продукта **3a** до 30% (схема 1). Выделить в чистом виде мочевины **3a** методом колоночной хроматографии не удалось из-за близких значений коэффициентов удерживания R_f образующихся побочных продуктов и мочевины. Также обнаружено, что ацилазид

пентафторбензойной кислоты **2a** склонен к самопроизвольной перегруппировке в соответствующий изоцианат в реакционной массе уже при комнатной температуре, что осложняет выделение его в чистом виде.

Поэтому в качестве исходного соединения нами выбран хлорангидрид пентафторбензойной кислоты **4a** (схема 2). Его обработка азидом натрия при нагревании в смеси дихлорметан/вода (4 : 1) приводит к снижению образования побочных продуктов, при этом содержание целевой мочевины, по данным ГХ/МС, составило 80%. После перекристаллизации из метанола выход симметричной 1,3-бис(полифторфенил)мочевины **3a** составил 50%. В аналогичных условиях из хлорангида **4b** синтезирована 1,3-бис(2-метокси-3,4,5-трифторфенил)мочевина **3b** с выходом 65%.

Механизм реакции включает образование промежуточных ацилазидов **2a,b**, которые спонтанно претерпевают перегруппировку Курциуса в соответствующие полифторфенилизоцианаты **5a,b**. Наличие воды в реакционной массе способствует образованию карбаминных кислот **6a,b**, которые легко декарбоксилируются в анилины **7a,b**. Далее амины **7a,b** вступают во взаимодействие с изоцианатами **5a,b** с образованием 1,3-бис(полифторфенил)мочевины **3a,b**.

Строение соединений **3a,b** определено с помощью методов ^1H , ^{19}F ЯМР-спектроскопии. В спектрах ^1H ЯМР наблюдается один набор сигналов; при этом можно отметить появление характерного химического сдвига для группы NH в области 7–9 м. д. Спектр ^1H ЯМР соединения **3b**, помимо этого, содержит дублетный сигнал метоксильной группы при 4.03 м. д., а также мультиплетный сигнал ароматического протона при 7.94 м. д.,

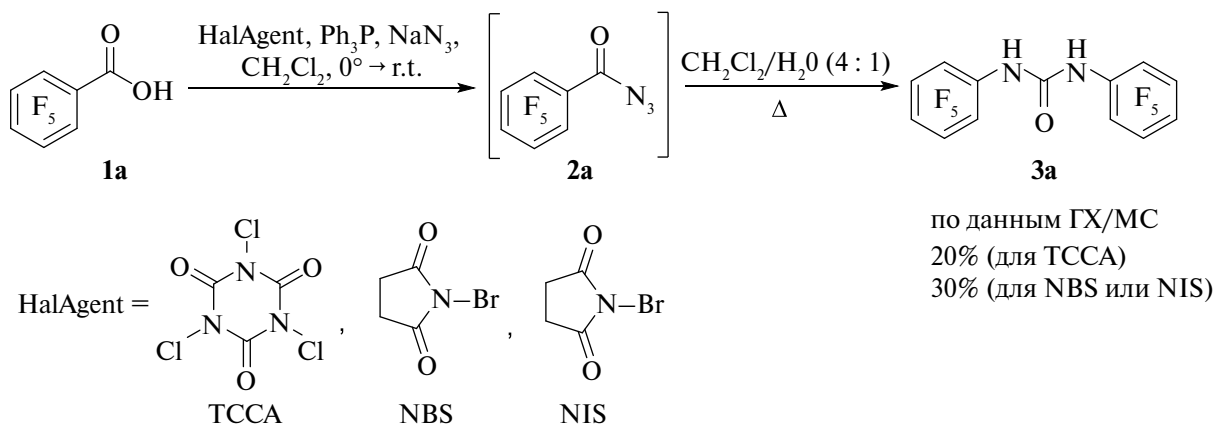


Схема 1. Синтез 1,3-бис(пентафторфенил)мочевины **3a** на основе пентафторбензойной кислоты **1a**.

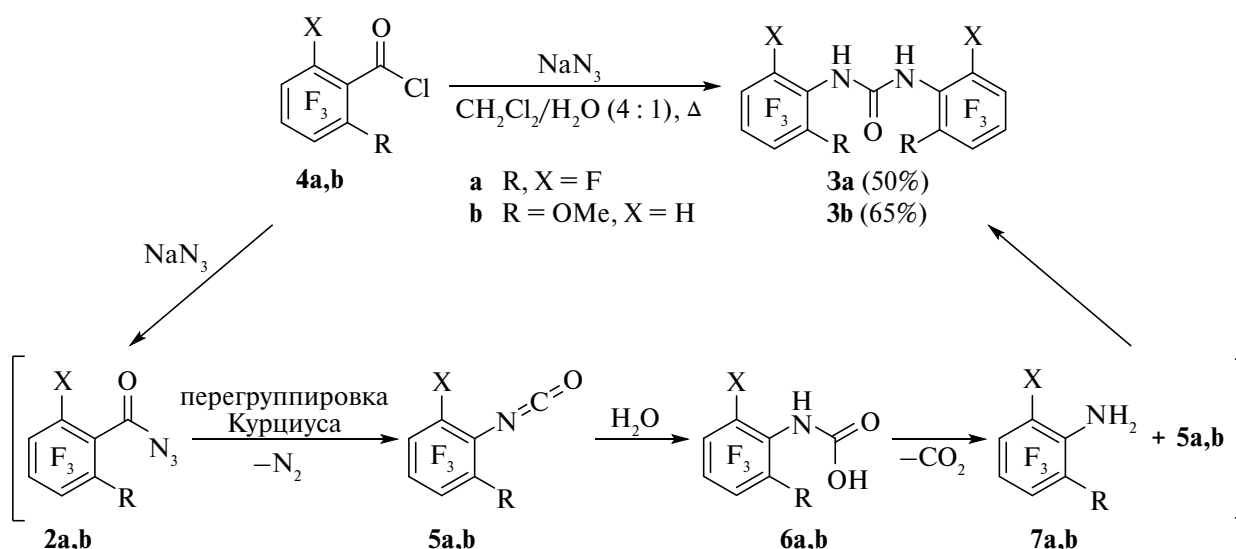


Схема 2. Синтез 1,3-бис(полифторфенил)мочевин **3a,b** на основе хлорангидридов полифторбензойных кислот **4a,b**.

расщепление которых обусловлено взаимодействием с атомами фтора в арильном кольце.

С использованием веб-интерфейса SwissADME (<http://swissadme.ch>) [28] проведена оценка физико-химических параметров, липофильности и сходства с лекарственными препаратами (“drug-like”) для ряда синтезированных соединений.

Согласно радару биодоступности (рис. 1), физико-химические свойства биполифторфенилмочевин **3a,b** практически полностью укладываются в область розового цвета, за исключением параметра INSATU, что указывает на их хорошую прогнозируемую пероральную биодоступность. Рассчитанный дескриптор липофильности $\log P_{\text{o/w}}$ соединений **3a** и **3b** равен 5.41 и 4.24 соответственно. Согласно расчетам, мочевины **3a,b** соответствуют правилу пяти Липински [29]. Биодоступность по шкале Эбботта для этих соединений составляет 55% [30]. Таким образом, соединения **3a,b** обладают приемлемым ADME-профилем, и их можно рассматривать как “drug-like”-соединения.

Для мочевины **3b** проведено исследование фунгистатической активности в отношении музейных штаммов грибов дерматофитов *Trichophyton rubrum* РКПГ F 1408, *Epidermophyton floccosum* РКПГ F 1659/17, *Microsporum canis* РКПГ F 1643/1585 и дрожжеподобных грибов *Candida albicans* РКПГ Y 401/NCTC 885/653 и антимикробного действия в отношении контрольного штамма *Neisseria gonorrhoeae* ATCC 49226/NCTC 12700 на основе рекомендаций [31] по известным методикам [32–34].

Обнаружено, что соединение **3b** практически не подавляет рост дрожжей *C. albicans*, поскольку его значение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) составляет 100 мкг мл⁻¹, но при этом обладает фунгистатической активностью в отношении штаммов *T. rubrum*, *E. floccosum*, *M. canis* (МИК 3.12 мкг мл⁻¹), что сравнимо с действием препарата флуконазол (МИК 1.56–3.12 мкг мл⁻¹).

Также показано, что мочевина **3b** проявляет высокую антигонорейную активность (МИК 1.9 мкг мл⁻¹), превышающую действие препарата спектиномицин в 8 раз (МИК 15.6 мкг мл⁻¹). Данное соединение дополнительно исследовано в отношении цефтриаксон-резистентного штамма *N. gonorrhoeae* 59 (клинический изолят), однако проявило слабую активность при МИК 125 мкг мл⁻¹.

Как известно, бактерицидная активность многих антибиотиков, например, цефтриаксона, обусловлена ингибированием синтеза клеточной стенки бактерий за счет связывания с пептидогликан-транспептидазами, которые представляют собой пенициллин-связывающие белки (PBP2) [35]. В случае подавления бактерий *N. gonorrhoeae* цефтриаксон образует ковалентно ацилированный комплекс с активным центром Ser310 PBP2 [36]. Поэтому мы предполагаем, что противогонорейная активность соединения **3b** может быть связана также с ингибированием данного белка.

Молекулярный докинг проводили с использованием комплекса PBP2 с цефтриаксоном в

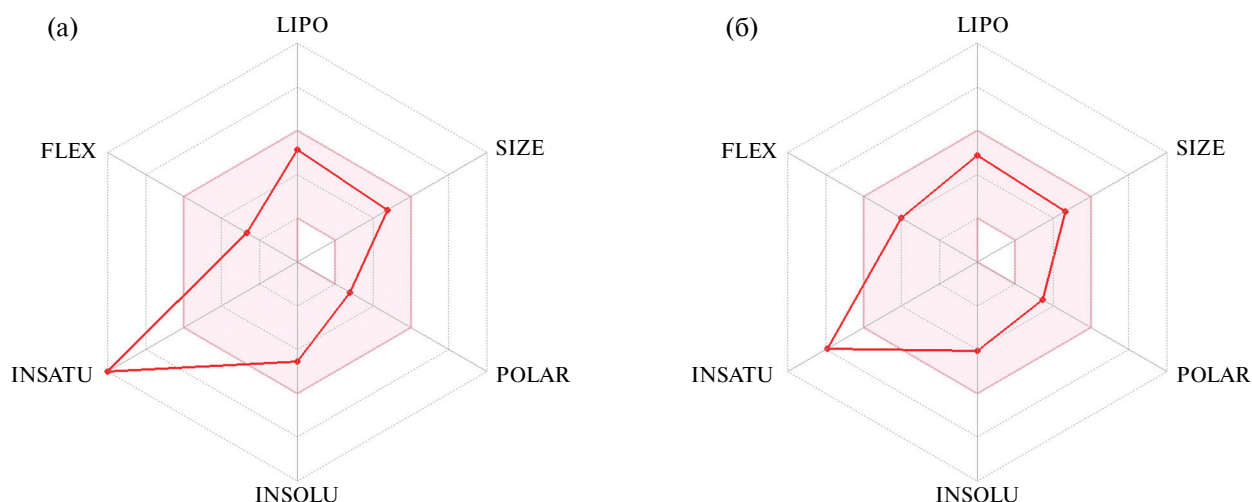


Рис. 1. Радар биодоступности соединений **3a** (а) и **3b** (б) на основе физико-химических индексов, идеальных для пероральной биодоступности. LIPO (липофильность): $-0.7 < \text{XLOGP3} < +5.0$; SIZE: $150 \text{ г моль}^{-1} < \text{MW} < 500 \text{ г моль}^{-1}$; POLAR (полярность): $20 \text{ \AA}^2 < \text{TPSA} < 130 \text{ \AA}^2$; INSOLU (нерастворимость): $-6 < \text{Log S} < 0$; NSATU (ненасыщенность): доля углерода в sp^3 -гибридизации от 0.25 до 1; FLEX (гибкость): не более 9 вращающихся связей.

Таблица 1. Параметры, характеризующие сродство лиганда **3b** и цефтриаксона к активному сайту PBP2

Лиганд	Аффинность, ккал моль ⁻¹	Н-связи	Другие взаимодействия (гидрофобные контакты) ^a
Цефтриаксон	-8.562	Ala310, Asn364, Arg502, Glu307, Thr498, Thr500	Ala501, Tyr422, Tyr544 , Tyr544 – π -S
3b	-7.884	Ala310, Thr347	Asn364, Phe420, Thr483, Thr498, Thr500, Tyr544

^aЖирным шрифтом выделены одинаковые аминокислоты активного сайта, которые образуют связи с цефтриаксоном и лигандом **3b**.

качестве нативного лиганда (PBD ID: 6XQV [37]) с помощью веб-платформы “SwissDock” (<https://www.swissdock.ch/>) [38], AutoDock Vina алгоритм [39]. Также была проведена процедура редокинга молекулы цефтриаксона в активный сайт PBP2 для корректного воспроизведения выбранных геометрических параметров; расчетное среднеквадратичное отклонение положений атомов (RMSD) составляло $1.325 \text{ \AA}$ [40], что может считаться успешным прогнозом [41]. Лиганд **3b** и цефтриаксон были помещены в поле поиска $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ (центр куба $-5 \times 39 \times -5 \text{ \AA}$) в активном сайте PBP2 (PBD ID: 6XQV цепь A), полнота выборки 30. Анализ и визуализация взаимодействий и других контактов между рецептором и молекулами были реализованы при помощи программы BIOVIA Discovery Studio Visualizer (v25.1.0.24284).

Сродство лиганда и цефтриаксона к сайту связывания PBP2 и взаимодействия с аминокисло-

тами приведены в табл. 1. Лиганд **3b** обладает близкой энергией связывания (аффинностью) к аффинности цефтриаксона. Цефтриаксон и мочевина **3b** имеют схожий механизм взаимодействия с активным сайтом PBP2. Однако для цефтриаксона важную роль в связывании играют водородные связи между карбонильными группами, атомом азота тиadiaзинового кольца и аминокислотными остатками (**Ala310, Asn364, Arg502, Glu307, Thr498, Thr500**), тогда как мочевина **3b** (рис. 2) аналогичным образом взаимодействует только с **Ala310** и Thr347, а остальные аминокислоты **Asn364, Phe420, Thr483, Thr498, Thr500, Tyr544** связываются **3b** за счет гидрофобных контактов.

Таким образом, разработан метод одnoreакторного синтеза симметричных 1,3-бис(полифтофенил)мочевин на основе взаимодействия хлорангидридов полифторбензойных кислот с азидом натрия и последующей перегруппировки

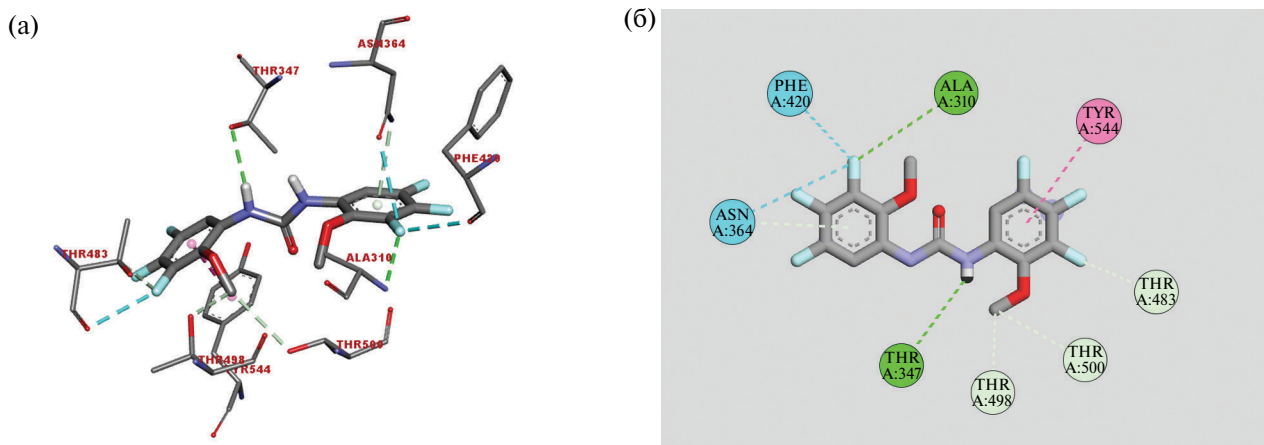


Рис. 2. Взаимодействие лиганд **3b**—рецептор (PBP2, PBD ID: 6XQV): трехмерное изображение (а) и двумерная диаграмма (б). Описание контактов: зеленый цвет — стандартные водородные связи; светло-зеленый цвет — слабые взаимодействия между неполярными углерод-водородными (CH) группами; голубой цвет — фторводородные связи; розовый цвет — π-π-стэкинг.

Курциуса. Показано, что 1,3-бис(3,4,5-трифтор-2-метоксифенил)мочевина обладает противогрибковой активностью против штаммов дерматофитов *T. rubrum*, *E. floccosum*, *M. canis* и высоким антибактериальным действием в отношении *N. gonorrhoeae*. Проведенный ADME-анализ показывает, что синтезированные мочевины обладают благоприятными характеристиками для их рассмотрения в качестве кандидатов для разработки лекарственных препаратов. Согласно данным молекулярного докинга, механизм антигонорейной активности 1,3-бис(3,4,5-трифтор-2-метоксифенил)мочевины может быть связан с подавлением синтеза клеточной стенки бактерий за счет ингибирования PBP2, аналогично действию антибиотика цефтриаксон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{19}F ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 и 376 МГц соответственно). Внутренний стандарт ТМС (для спектров ^1H ЯМР) и C_6F_6 (для спектров ^{19}F ЯМР). Элементный анализ (С, Н, N) выполнен с помощью элементного анализатора PerkinElmer PE 2400, серия II. Температуры плавления определены в открытых капиллярах на аппарате Stuart SMP30.

Хлорангидриды полифторбензойных кислот **4a,b** получены по известной методике [42].

Синтез симметричных 1,3-бис(полифторфенил)мочевины. К раствору 0.67 ммоль соответствующего хлорангидрида **4a,b** в 8 мл дихлорметана

добавляли раствор 125 мг (1.67 ммоль) азид натрия в 2 мл воды. **Внимание! В литературе имеются данные о потенциальной взрывоопасности смеси дихлорметан/азид натрия из-за возможного образования диазидометана.** Реакционную массу перемешивали при 45°C в течение 12–16 ч. Контроль реакции проводился методом ТСХ. К реакционной массе добавляли 10 мл воды и 20 мл дихлорметана. Органический слой отделяли на делительной воронке и сушили над Na_2SO_4 .

1,3-Бис(пентафторфенил)мочевина 3a. Выход 131 мг (50%), белый порошок, т. пл. 210–211°C (MeOH). ^1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м. д.): 9.00 (с, NH). ^{19}F ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м. д.): –1.24 (т.д, 2F, F^{Ar} , J 23.9, 5.6 Гц), 3.95 (т, 1F, F^{Ar} , J 22.9 Гц), 16.24 (д.д, 2F, F^{Ar} , J 24.0, 5.5 Гц). Найдено, %: С, 39.77; Н, 0.59; N, 7.10. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}$, %: С, 39.82; Н, 0.51; N, 7.14.

1,3-Бис(2-метокси-3,4,5-трифторфенил)-мочевина 3b. Выход 165 мг (65%), серый порошок, т. пл. 198–200°C (MeOH). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 4.03 (д, 3H, Me, J 1.8 Гц), 7.10 (с, 1H, NH), 7.94 (д.д.д, 1H, H^{Ar} , J 12.5, 7.9, 2.6 Гц). ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , δ м. д.): –3.99 (д.д.д, 1F, F^{Ar} , J 22.0, 20.6, 7.9 Гц), 10.08 (д, 1F, F^{Ar} , J 20.1 Гц), 22.08 (д.д.д, 1F, F^{Ar} , J 22.3, 12.5, 1.7 Гц). Найдено, %: С, 47.58; Н, 2.61; N, 7.42. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3$, %: С, 47.38; Н, 2.65; N, 7.37.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00062, <https://rscf.ru/project/24-23-00062/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amii H., Uneyama K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 5. P. 2119–2183.
<https://doi.org/10.1021/cr800388c>
2. *Shteingarts V.D.* // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. № 7. P. 797–805.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2007.02.019>
3. *Ahrens T., Kohlmann J., Ahrens M., Braun T.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 2. P. 931–972.
<https://doi.org/10.1021/cr500257c>
4. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 5 С. 425–569.
<https://doi.org/10.1070/rcr4871>
5. *Zhou Y., Wang J., Gu Z., Wang S., Zhu W., Aceña J.L., Soloshonok V.A., Izawa K., Liu H.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 2. P. 422–518.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00392>
6. *Han J., Remete A.M., Dobson L.S., Kiss L., Izawa K., Moriwaki H., Soloshonok V.A., O'Hagan D.* // J. Fluorine Chem. 2020. V. 239. 109639.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109639>
7. *Han J., Kiss L., Mei H., Remete A.M., Ponikvar-Svet M., Sedgwick D.M., Roman R., Fustero S., Moriwaki H., Soloshonok V.A.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 8. P. 4678–4742.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01263>
8. *Wu Y., Wang Y., He M., Tao X., Li J., Shan D., Lv L.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2017. V. 14. № 5. P. 350–356.
<https://doi.org/10.2174/1570193x14666170511122820>
9. *Inoue M., Sumii Y., Shibata N.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 19. P. 10633–10640.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00830>
10. *Nair A.S., Singh A.K., Kumar A., Kumar S., Sukumaran S., Koyiparambath V.P., Pappachen L.K., Rangarajan T.M., Kim H., Mathew B.* // Processes. 2022. V. 10. № 10. 2054.
<https://doi.org/10.3390/pr10102054>
11. *Meanwell N.A.* // J. Med. Chem. 2018. V. 61. № 14. P. 5822–5880.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01788>
12. *Isanbor C., O'Hagan D.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127. № 3. P. 303–319.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.01.011>
13. *Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127. № 8. P. 992–1012.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.05.006>
14. *Kirk K.L.* // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127. № 8. P. 1013–1029.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.06.007>
15. *Hagmann W.K.* // J. Med. Chem. 2008. V. 51. № 15. P. 4359–4369.
<https://doi.org/10.1021/jm800219f>
16. *O'Hagan D.* // J. Fluorine Chem. 2010. V. 131. № 11. P. 1071–1081.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2010.03.003>
17. *Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L., del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok V.A., Liu H.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 4. P. 2432–506.
<https://doi.org/10.1021/cr4002879>
18. Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Шур И.В., Салоутин В.И. // Успехи химии. 2024. Т. 93. № 8. RCR5131.
<https://doi.org/10.59761/rcr5131>
19. *Ronchetti R., Moroni G., Carotti A., Gioiello A., Camaioni E.* // RSC Med. Chem. 2021. V. 12. № 7. P. 1046–1064.
<https://doi.org/10.1039/d1md00058f>
20. *Junquera P., Hosking B., Gameiro M., Macdonald A.* // Parasite. 2019. V. 26. P. 26.
<https://doi.org/10.1051/parasite/2019026>
21. *Liu D., Tian Z., Yan Z., Wu L., Ma Y., Wang Q., Liu W., Zhou H., Yang C.* // Bioorg. Med. Chem. 2013. V. 21. № 11. P. 2960–2967.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2013.03.075>
22. *Zhang B., Zhao Y.F., Zhai X., Fan W.J., Ren J.L., Wu C.F., Gong P.* // Chin. Chem. Lett. 2012. V. 23. № 8. P. 915–918.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2012.06.009>
23. *Yao P., Zhai X., Liu D., Qi B.H., Tan H.L., Jin Y.C., Gong P.* // Arch. Pharm. 2010. V. 343. № 1. P. 17–23.
<https://doi.org/10.1002/ardp.200900130>
24. *Artamkina G.A., Sergeev A.G., Beletskaya I.P.* // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. № 26. P. 4381–4384.
[https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(01\)00716-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(01)00716-x)
25. *Xuan W., Ding W., Hui H.-x., Zhang S.-q.* // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. № 8. P. 3857–3862.
<https://doi.org/10.1007/s00044-012-0398-y>
26. *Akhlaghinia B., Rouhi-Saadabad H.* // Can. J. Chem. 2013. V. 91. № 3. P. 181–185.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2011-0493>
27. *Kim J.-G., Jang D.* // Synlett. 2008. V. 2008. № 13. P. 2072–2074.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1077979>
28. *Daina A., Michielin O., Zoete V.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42717.
<https://doi.org/10.1038/srep42717>
29. *Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J.* // Adv. Drug Delivery Rev. 1997. V. 23. № 1–3. P. 3–25.
[https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(96\)00423-1](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(96)00423-1)

30. *Martin Y.C.* // J. Med. Chem. 2005. V. 48. № 9. P. 3164–3170. <https://doi.org/10.1021/jm0492002>
31. Российские рекомендации. Определение чувствительности микроорганизмов к антимикробным препаратам. Версия 2024-02. Год утверждения (частота пересмотра): 2024. — МАКМАХ, СГМУ: Смоленск, 2024. 192 с.
32. *Shchur I.V., Shchegolkov E.V., Burgart Y.V., Kozitsina A.N., Ivanova A.V., Alyamovskaya I.S., Evstigneeva N.P., Gerasimova N.A., Ganebnykh I.N., Zilberberg N.V., Kungurov N.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.* // Polyhedron. 2020. V. 177. 114279. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114279>
33. *Shchegolkov E.V., Shchur I.V., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Evstigneeva N.P., Gerasimova N.A., Zilberberg N.V., Kungurov N.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.* // Polyhedron. 2021. V. 194. 114900. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114900>
34. *Burgart Y.V., Elkina N.A., Shchegolkov E.V., Krasnykh O.P., Makhaeva G.F., Triandafilova G.A., Solodnikov S.Yu., Boltneva N.P., Rudakova E.V., Kovaleva N.V., Serebryakova O.G., Uliiko M.V., Borisevich S.S., Gerasimova N.A., Evstigneeva N.P., Kozlov S.A., Korolkova Y.V., Minin A.S., Belousova A.V., Mozhaitev E.S., Klabukov A.M., Saloutin V.I.* // Molecules. 2022. V. 28. № 1. 59. <https://doi.org/10.3390/molecules28010059>
35. *Zhao S., Duncan M., Tomberg J., Davies C., Unemo M., Nicholas R.A.* // Antimicrob. Agents Chemother. 2009. V. 53. № 9. P. 3744–3751. <https://doi.org/10.1128/AAC.00304-09>
36. *Macheboeuf P., Contreras-Martel C., Job V., Dideberg O., Dessen A.* // FEMS Microbiol. Rev. 2006. V. 30. № 5. P. 673–691. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2006.00024.x>
37. *Fenton B.A., Tomberg J., Sciandra C.A., Nicholas R.A., Davies C., Zhou P.* // J. Biol. Chem. 2021. V. 297. № 4. P. 101188. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.101188>
38. *Bugnon M., Röhrig U.F., Goullieux M., Perez M.A.S., Daina A., Michielin O., Zoete V.* // Nucleic Acids Res. 2024. V. 52. № W1. P. W324–W332. <https://doi.org/10.1093/nar/gkae300>
39. *Eberhardt J., Santos-Martins D., Tillack A.F., Forli S.* // J. Chem. Inf. Model. 2021. V. 61. № 8. P. 3891–3898. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00203>
40. *Bell E.W., Zhang Y.* // J. Cheminform. 2019. V. 11. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1186/s13321-019-0362-7>
41. *Stanzione F., Giangreco I., Cole J.C.* // Prog. Med. Chem. 2021. V. 60. P. 273–343. <https://doi.org/10.1016/bs.pmch.2021.01.004>
42. *Shchegolkov E.V., Shchur I.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Trefilova A.N., Ljushina G.A., Solodnikov S.Y., Markova L.N., Maslova V.V., Krasnykh O.P., Borisevich S.S., Khursan S.L.* // Bioorg. Med. Chem. 2017. V. 25. № 1. P. 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.10.014>

Dedicated to the jubilee of Usein M. Dzhemilev, Corresponding Member of the RAS

SYNTHESIS OF SYMMETRICAL 1,3-BIS(POLYFLUOROPHENYL)UREAS BASED ON POLYFLUOROBENZOIC ACID CHLORIDES WITH POTENTIAL ANTIMICROBIAL ACTION

**A. D. Baranovskiy^a, E. V. Shchegolkov^a, Ya. V. Burgart^a, N. A. Gerasimova^b,
N. P. Evstigneeva^b, Corresponding Member of the RAS V. I. Saloutin^{a,*}**

^a*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620066 Ekaterinburg, Russian Federation*

^b*Ural Research Institute for Dermatology, Venereology and Immunopathology,
620076 Ekaterinburg, Russian Federation*

^{*}*E-mail: saloutin@ios.uran.ru*

A one-pot method for the synthesis of symmetrical 1,3-bis(polyfluorophenyl)ureas based on an interaction of polyfluorobenzoic acid chlorides with sodium azide and subsequent Curtius rearrangement has been developed. It was found that 1,3-bis(3,4,5-trifluoro-2-methoxyphenyl)urea has a fungistatic effect on pathogenic dermatophyte strains and high antgonorrheal activity.

Keywords: 1,3-bis(polyfluorophenyl)ureas, Curtius rearrangement, antifungal and antgonorrheal activity, molecular docking

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SAPO-5 ИЗ РЕАКЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАДЕКАНА

© 2025 г. Д. В. Серебренников^{1,*}, Н. А. Филиппова¹, А. И. Малунов¹, Р. З. Куватова¹,
О. С. Травкина¹, Б. И. Кутепов¹, М. Р. Аглиуллин¹

Поступило 26.06.2025 г.

После доработки 24.07.2025 г.

Принято к публикации 30.07.2025 г.

Микропористые силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-5 рассматриваются как перспективные кислотные катализаторы для превращения углеводородов. Однако их эффективность ограничена диффузионными затруднениями, которые можно минимизировать уменьшением размера кристаллов и оптимизацией кислотных свойств. Методами РФЛА, РФА, СЭМ, адсорбции–десорбции N_2 , ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопии исследовано влияние исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле на структурно-кислотные характеристики SAPO-5. Установлено, что увеличение содержания кремния снижает размер кристаллов и повышает внешнюю удельную поверхность. Концентрация бренстедовских кислотных центров близка к максимуму при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$, что указывает на ограниченное внедрение Si в каркас. В реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана максимальная активность и селективность по изопарафинам достигаются на образце Pt/SAPO-5 с наименьшим размером кристаллов (200–300 нм), высокой кислотностью (концентрация бренстедовских кислотных центров составляет $137 \text{ мкмоль г}^{-1}$) и высокой степенью кристалличности (не менее 90%). Полученные данные подтверждают возможность управления структурой и кислотными свойствами материала за счет регулирования состава исходного геля.

Ключевые слова: молекулярные сита, силикоалюмофосфат SAPO-5, высокодисперсные кристаллы, Pt-катализаторы, гидроизомеризация *n*-парафинов

DOI: 10.7868/S3034511125040031

ВВЕДЕНИЕ

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-*n* находят все более широкое применение в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии благодаря своей регулируемой кислотности, а также высокой термической и гидротермической стабильности [1, 2]. Так, на основе SAPO-11 реализованы технологии изопарафинизации масляных фракций, направленные на производство высококачественных смазочных материалов [3], тогда как SAPO-34 стал ключевым катализатором в процессе получения низших олефинов из метанола (МТО, *Methanol-To-Olefins*) — одной из наиболее успешных каталитических технологий последних десятилетий [4].

Многообразие структур SAPO-*n* обуславливает их уникальную функциональность. Варьируя состав и условия синтеза, можно получать материалы с различными размерами пор (например, $3.8 \times 3.8 \text{ Å}$ для SAPO-18, $7.3 \times 7.3 \text{ Å}$ для SAPO-5 и $7.9 \times 8.7 \text{ Å}$ для SAPO-8), а также разной пространственной организацией каналов: одномерной (1D, SAPO-11), двухмерной (2D, SAPO-40) и трехмерной (3D, SAPO-37) [5]. Среди всего многообразия SAPO-структур особое внимание заслуживает SAPO-5 (структурный тип AFI), обладающий одномерной системой каналов с эффективным диаметром $\sim 7.4 \text{ Å}$. Такая топология поровой системы делает его перспективным кандидатом для реакций, где важны как доступность активных центров, так и ограничения, связанные с диффузией реагентов и продуктов [6–8].

Кислотные молекулярные сита SAPO-5 являются перспективными для применения в катализе, адсорбции и разделении газов [9]. Они

¹Институт нефтехимии и катализа Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054 Уфа, Россия

*E-mail: d25c25@yandex.ru

эффективны в реакциях изомеризации ксилолов, алкилирования толуола, перегруппировки Бекмана, крекинга ароматических соединений, а также в превращении метанола в углеводороды (МТН, *Methanol-To-Hydrocarbons*), синтезе кумола [10–16], в разложении органических загрязнителей, таких как метилоранж [17], и в фотовосстановлении CO_2 до метана [18].

Кроме того, молекулярные сита SAPO-5 используются как носители для металлокатализаторов, например: Ni/SAPO-5 применяется в частичном окислении метана до синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) [19].

Помимо этого, они эффективны в адсорбционных процессах как селективные сорбенты для удаления ионов тяжелых металлов [20] и разделения газовых смесей, включая N_2 , CO_2 , CH_4 и H_2O [21–27].

Кислотные свойства SAPO-5 формируются за счет внедрения атомов кремния в алюмофосфатную решетку по известным механизмам замещения SM (*Substitution Mechanism*) [1, 28]. При реализации механизма SM2 происходит “одиночное” изоморфное замещение атомов фосфора кремнием, что приводит к образованию бренстедовских кислотных центров. Механизм SM2 + SM3 предполагает формирование так называемых “силикатных островков”, внутри которых Si окружен другими атомами кремния, а активные кислотные центры локализуются преимущественно на их границах. Управление соотношением между этими механизмами открывает возможность целенаправленного изменения как концентрации, так и силы кислотных центров в SAPO-материалах.

В научной литературе описано несколько подходов к контролю распределения кремния и, как следствие, кислотных характеристик SAPO-5. Один из них связан с выбором источника кремния и его физико-химическими свойствами [14, 29], другой – с модификацией темплатной системы, включая природу и количество используемого органического структурообразующего агента [30, 31].

Однако, несмотря на обширные исследования, комплексное влияние исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле на структурно-текстурные и кислотные свойства SAPO-5 до сих пор недостаточно изучено. Между тем, как было показано ранее, этот параметр может существенно влиять не только на кислотные свойства, но и на морфологию, дисперсность и вторичную пористую структуру кристаллов – факторы, которые

напрямую определяют каталитическую эффективность материала [14].

Ранее мы продемонстрировали, что использование золя SiO_2 со средним размером частиц 4 нм и регулирование соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет эффективно управлять морфологией и размером кристаллов SAPO-11 [32–35]. Было установлено, что кремний внедряется в каркас лишь частично, что приводит к изменению концентрации кислотных центров, достигающих максимума при определенном составе геля.

В продолжение этих исследований нами была поставлена задача изучить закономерности кристаллизации SAPO-5 в условиях, аналогичных описанным в работах [32–35], включая применение наноразмерного золя SiO_2 и вариацию соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Цель работы – установить взаимосвязь между составом реакционного геля, особенностями внедрения кремния, морфологией кристаллов и результирующими структурно-кислотными и каталитическими свойствами Pt/SAPO-5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов применяли: ортофосфорную кислоту H_3PO_4 (85%; Реахим, Россия) как источник фосфора, бемит (БМ) (78%; КНТ Групп, Россия) в качестве источника алюминия, коллоидный золь SiO_2 со средним размером частиц ~4 нм, полученный золь-гель методом [36] в роли источника кремния.

Синтез SAPO-5. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-5 были синтезированы гидротермальным методом из реакционных гелей состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.0–0.5)\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{ТЭА} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, где ТЭА – триэтиламин, используемый в качестве органического структурообразующего агента (темплата). При комнатной температуре к 10.0 г H_3PO_4 приливали 20.0 г деионизованной воды, после чего добавляли 4.4 г триэтиламина и перемешивали смесь в течение 1 ч до полного растворения амина. Далее при постоянном перемешивании порциями вводили 5.6 г бемита, обеспечивая формирование однородного алюмофосфатного золя. На заключительном этапе подготовки реакционной массы в систему добавляли рассчитанное количество золя SiO_2 , соответствующее заданному соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные реакционные гели интенсивно перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 60 об. мин^{–1} в течение 1 ч для достижения максимальной гомогенности, затем выдерживали при 90°C в течение 24 ч для предварительного

старения. Ранее было установлено, что проведение предварительной стадии старения позволяет избежать образование непористого тридимита [1]. После этого гели переносили в автоклавы из нержавеющей стали, оснащенные тефлоновой футеровкой, и подвергали кристаллизации при 200°C в течение 24 ч. Указанная температура является оптимальной для кристаллизации молекулярных сит SAPO-*n* [1]. После завершения синтеза твердые продукты отделяли центрифугированием, многократно промывали деионизованной водой до достижения нейтрального значения pH фильтрата, после чего сушили при 90°C в течение 24 ч.

Для удобства идентификации образцы реакционных гелей с различным содержанием SiO₂ были обозначены как AlPO₄, SAPO(0.1), SAPO(0.3) и SAPO(0.5), где цифра в скобках соответствует мольному отношению SiO₂/Al₂O₃. Полученные на их основе кристаллические образцы силикоалюмофосфатов обозначали, соответственно, как AlPO₄-5, SAPO-5(0.1), SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5). Полученные образцы прокаливали при 600°C в течение 6 ч.

Методы анализа и характеристики материалов. Химический состав реакционных гелей и полученных продуктов кристаллизации оценивали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА) на приборе Shimadzu EDX-7000P (Япония) с использованием программного обеспечения на основе фундаментальных параметров.

Кристаллическую структуру непрокаленных образцов SAPO-5 исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с CuK_α-излучением. Сканирование проводилось в диапазоне углов 2θ от 5° до 40° с шагом 1° мин⁻¹. Фазовый анализ выполняли с использованием базы данных PDF2 (International Centre for Diffraction Data). Значение кристалличности рассчитывали как отношение суммы площадей пиков выбранных кристаллических рефлексов к общей сумме площадей этих пиков и площади аморфного гало в диапазоне углов 2θ от 20° до 30° с использованием программы XRD Crystallinity.

Морфологию и размер кристаллов SAPO-5 изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией на микроскопе Hitachi Regulus SU8220 (Япония). Изображения регистрировали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ, что позволило получить детализированные данные о форме, размере и степени агрегации частиц.

Удельную поверхность, объем микро- и мезопор прокаленных образцов (600°C, 6 ч) определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на установке Quantachrome Nova 1200e (США). Удельную поверхность рассчитывали по модели БЭТ с использованием многоточного подхода. Объем мезопор в условиях наличия мезопорной структуры и внешнюю удельную поверхность оценивали методом t-Plot; распределение пор по размерам строили по модели ВЈН (Halenda) с учетом ветви десорбции.

Для количественной оценки концентрации бренstedовских (1545 см⁻¹) и льюисовских (1454 см⁻¹) кислотных центров использовали ИК-спектроскопию с адсорбированным пиридином на приборе Bruker Vertex-70V (Германия) с разрешением 4 см⁻¹. Предварительно образцы прокаливали при 450°C в вакууме. Затем пиридин адсорбировали при 2 × 10² Па. Десорбцию физически сорбированного пиридина проводили при 150°C в вакууме. Для расчета концентрации бренstedовских и льюисовских кислотных центров использовали коэффициенты молярной экстинкции из литературы [37].

Дополнительно проводили температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД-NH₃) на установке АМІ-400ТРх (КНР) для анализа распределения кислотных центров по силе: слабые (100–250°C), умеренные (250–400°C) и сильные (400–600°C); скорость нагрева 10°C мин⁻¹.

Приготовление бифункциональных катализаторов. Бифункциональные катализаторы состава Pt/SAPO-5 готовили пропиткой по водопоглощению. Предварительно прокаленные образцы SAPO-5 (600°C, 6 ч) пропитывали водным раствором H₂PtCl₆·6H₂O с доведением содержания платины до 0.5 мас. % с последующей термообработкой при 100°C (24 ч), 550°C (5 ч) и активировали в токе водорода при 400°C (5 ч).

*Испытание в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана.* Активность полученных катализаторов оценивали в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана на проточной установке при температуре 280–360°C, давлении 3.0 МПа, мольном соотношении H₂/*n*-C₁₆H₃₄ = 10 и массовой скорости подачи сырья (WHSV, Weight Hour Space Velocity) 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000 (Россия) с капиллярной колонкой на основе диметилполисилоксана (50 м × 0.2 мм).

Конверсию X n -гексадекана, селективность S и выход Y продуктов гидроконверсии n -гексадекана рассчитывали по формулам (1)–(3):

$$X = \frac{m(nC_{16})_0 - m(nC_{16})}{m(nC_{16})_0} \times 100, \quad (1)$$

$$S_i = \frac{m_i}{m(nC_{16})_0 - m(nC_{16})} \times 100, \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{X S_i}{100}, \quad (3)$$

где $m(nC_{16})_0$ и $m(nC_{16})$ – масса n -гексадекана до и после реакции соответственно; m_i – масса продуктов гидроизомеризации или гидрокрекинга гексадекана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно из литературы, кислотные свойства молекулярных сит семейства SAPO- n тесно связаны с содержанием кремния в каркасе [38]. В табл. 1 представлены химические составы исходных реакционных гелей и продуктов кристаллизации. Анализ данных показывает, что содержание SiO_2 в конечных образцах всегда ниже, чем в исходном геле, независимо от его начальной концентрации. Полученные результаты свидетельствуют о частичном внедрении кремния в каркас SAPO-5, при этом значительная часть кремния остается в маточном растворе. Наблюдается значительное замедление роста содержания кремния в продуктах синтеза при увеличении соотношения SiO_2/Al_2O_3 выше 0.3 в исходном геле. Разница в содержании кремния между образцами, синтезированными при соотношениях $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ и 0.5, оказалась незначительной (табл. 1), что может указывать на приближение к пределу внедрения кремния в решетку SAPO-5.

На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы синтезированных образцов SAPO-5.

Все образцы демонстрируют высокую фазовую чистоту и соответствуют структурному типу AFI. Тем не менее, с увеличением содержания кремния в исходном геле наблюдается снижение степени кристалличности. При мольном соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 0.5$ степень кристалличности составила 82%. Это снижение обусловлено преимущественным внедрением дополнительного кремния в каркас молекулярного сита по механизмам SM2 и SM3 при достижении порогового соотношения $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ и его превышении. Такое внедрение приводит к образованию так называемых “силикатных островков”, что может вызывать нарушения в регулярности кристаллической решетки и снижать общую степень упорядоченности структуры [1, 28].

Как уже отмечалось ранее, каталитические свойства SAPO-5 зависят не только от кислотных характеристик, но также от морфологии, размера кристаллов и их текстурных параметров. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения образцов SAPO-5, синтезированных при различных соотношениях SiO_2/Al_2O_3 , что позволило изучить влияние содержания кремния на морфологию и размер кристаллов. Анализ изображений показывает, что во всех случаях формируются кристаллы шестигранной призматической формы – характерная морфология для структурного типа AFI. Однако с изменением состава реакционного геля наблюдается систематическое изменение как размеров кристаллов, так и их однородности.

Образец $AlPO_4$ -5, не содержащий кремний, представляет собой крупные кристаллы размером 1–3 мкм (рис. 2а). Введение небольшого количества кремния ($SiO_2/Al_2O_3 = 0.1$) приводит к снижению размера кристаллов до 0.5–1 мкм при сохранении общей призматической морфологии (рис. 2б). Это указывает на модифицирующее влияние кремния на процесс кристаллизации, связанное, вероятно, с изменением скорости зародышеобразования и последующего роста кристаллов.

Таблица 1. Химический состав исходных силикоалюмофосфатных гелей и продуктов их кристаллизации

Образец	Состав исходного геля, моль $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2$	Образец	Состав SAPO-5, моль $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2$	$KP,^a \%$
$AlPO_4$	1.00 : 0.99 : 0.00	$AlPO_4$ -5	1.00 : 0.99 : 0.00	99
SAPO(0.1)	1.00 : 1.01 : 0.10	SAPO-5(0.1)	1.00 : 0.98 : 0.08	95
SAPO(0.3)	1.00 : 0.99 : 0.29	SAPO-5(0.3)	1.00 : 0.91 : 0.26	92
SAPO(0.5)	1.00 : 1.02 : 0.50	SAPO-5(0.5)	1.00 : 0.95 : 0.29	82

^aKP – степень кристалличности.

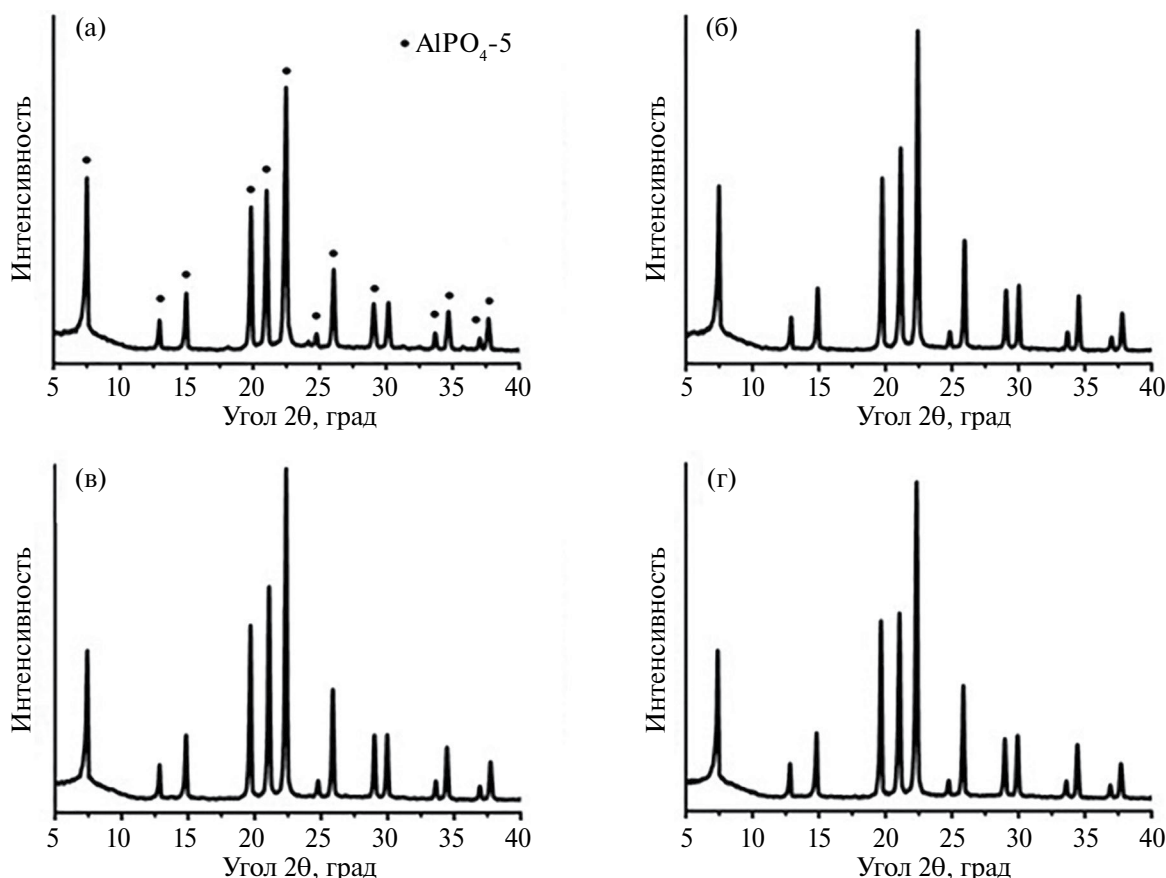


Рис. 1. Рентгенограммы молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (а) $\text{AlPO}_4\text{-5}$; (б) SAPO-5(0.1) ; (в) SAPO-5(0.3) ; (г) SAPO-5(0.5) .

Дальнейшее увеличение содержания соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.3 приводит к значительному уменьшению размера кристаллов — до 200–300 нм (рис. 2в). При этом сохраняется шестигранная призматическая форма, свидетельствуя о том, что внедрение кремния не нарушает общий механизм роста кристаллов, но способствует формированию более мелких частиц. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0.5 не приводит к дальнейшему изменению ни размера, ни морфологии кристаллов (рис. 2г), что может быть связано с насыщением каркаса кремнием и достижением предела его влияния на кристаллообразование.

Таким образом, установлено, что регулирование содержания кремния в реакционном геле позволяет управлять размером кристаллов SAPO-5. Такое изменение открывает возможность оптимизации диффузионных свойств материала и повышения его каталитической активности в реакциях с участием объемных молекул.

Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов

SAPO-5, синтезированных при различных значениях исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях, представлены на рис. 3.

Анализ изотерм показывает, что образцы SAPO-5, полученные при низких значениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (≤ 0.1) (рис. 3а,б), демонстрируют типичную изотерму I типа с едва заметной петлей гистерезиса, характерную для микропористых материалов. Увеличение содержания кремния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0.3$ приводит к изменению изотермы с образованием более выраженной петли гистерезиса, что указывает на формирование вторичной мезопористой структуры (рис. 3в,г).

Характеристики пористой структуры приведены в табл. 2.

Распределение пор по размерам свидетельствует о преобладании мезопор с размером от 2 до 50 нм. Формирование таких пор можно связать с развитием вторичной пористости, обусловленной частичным срастанием высокодисперсных кристаллов, как это видно на СЭМ-изображениях (см. рис. 2). Особенно высокую степень развития мезопористости демонстрирует образец

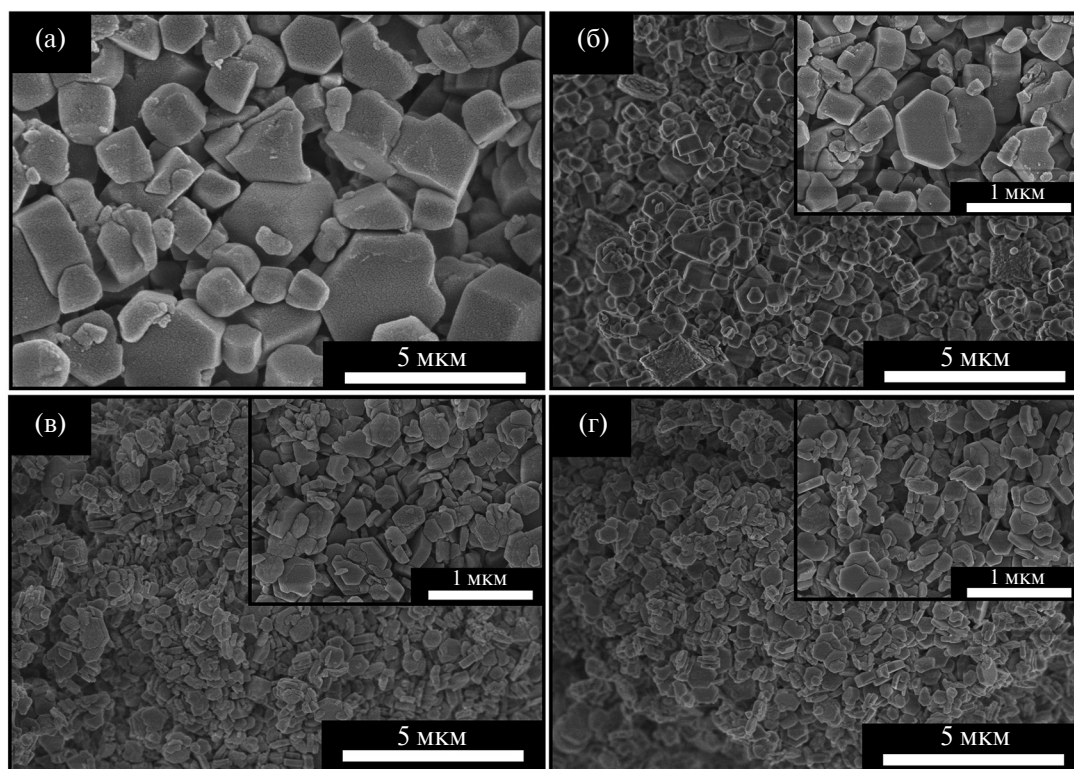


Рис. 2. Снимки СЭМ кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (а), SAPO-5(0.1) (б), SAPO-5(0.3) (в), SAPO-5(0.5) (г).

Таблица 2. Характеристики пористой структуры кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{БЭТ}}^a$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{ВН}}^b$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}^c$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}^d$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	266	24	0.13	0.05
SAPO-5(0.1)	278	34	0.12	0.07
SAPO-5(0.3)	332	49	0.12	0.09
SAPO-5(0.5)	328	51	0.11	0.09

$^a S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по БЭТ. $^b S_{\text{ВН}}$ — внешняя удельная поверхность. $^c V_{\text{микро}}$ — удельный объем микропор. $^d V_{\text{мезо}}$ — удельный объем мезопор.

SAPO-5(0.5) , обладающий наибольшей величиной внешней удельной поверхности $51 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$ и объемом мезопор $0.09 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$. Эти параметры свидетельствуют о формировании иерархической пористости за счет самосборки мелких кристаллов в более крупные агрегаты. Напротив, образец $\text{AlPO}_4\text{-5}$, синтезированный без добавления кремния, имеет наименьшие значения внешней удельной поверхности ($24 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$) и объема мезопор ($0.05 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$), что связано с большими размерами кристаллов и отсутствием

межкристаллитной пористости. Данный факт подтверждает ключевую роль кремния в контроле морфологии кристаллов и организации вторичной пористой структуры.

Одной из ключевых особенностей SAPO-5 является наличие бренстедовских кислотных центров умеренной силы, локализованных в одномерной канальной системе, что делает этот материал уникальным в реакциях изомеризации и других процессах превращения углеводородов.

Данные ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (рис. 4) демонстрируют наличие полос поглощения при 1545 см^{-1} (бренстедовские кислотные центры) и 1455 см^{-1} (люисовские кислотные центры). Полоса при 1490 см^{-1} отражает суммарный вклад обоих типов центров. Анализ интенсивности пиков позволяет сделать вывод, что концентрация кислотных центров (табл. 3) возрастает с увеличением содержания кремния до соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$. При еще большем увеличении содержания кремния рост кислотности замедляется, что согласуется с переходом от механизма SM2 к комбинированному механизму SM2 + SM3, когда кремний внедряется в виде “силикатных островков” и активные центры формируются преимущественно

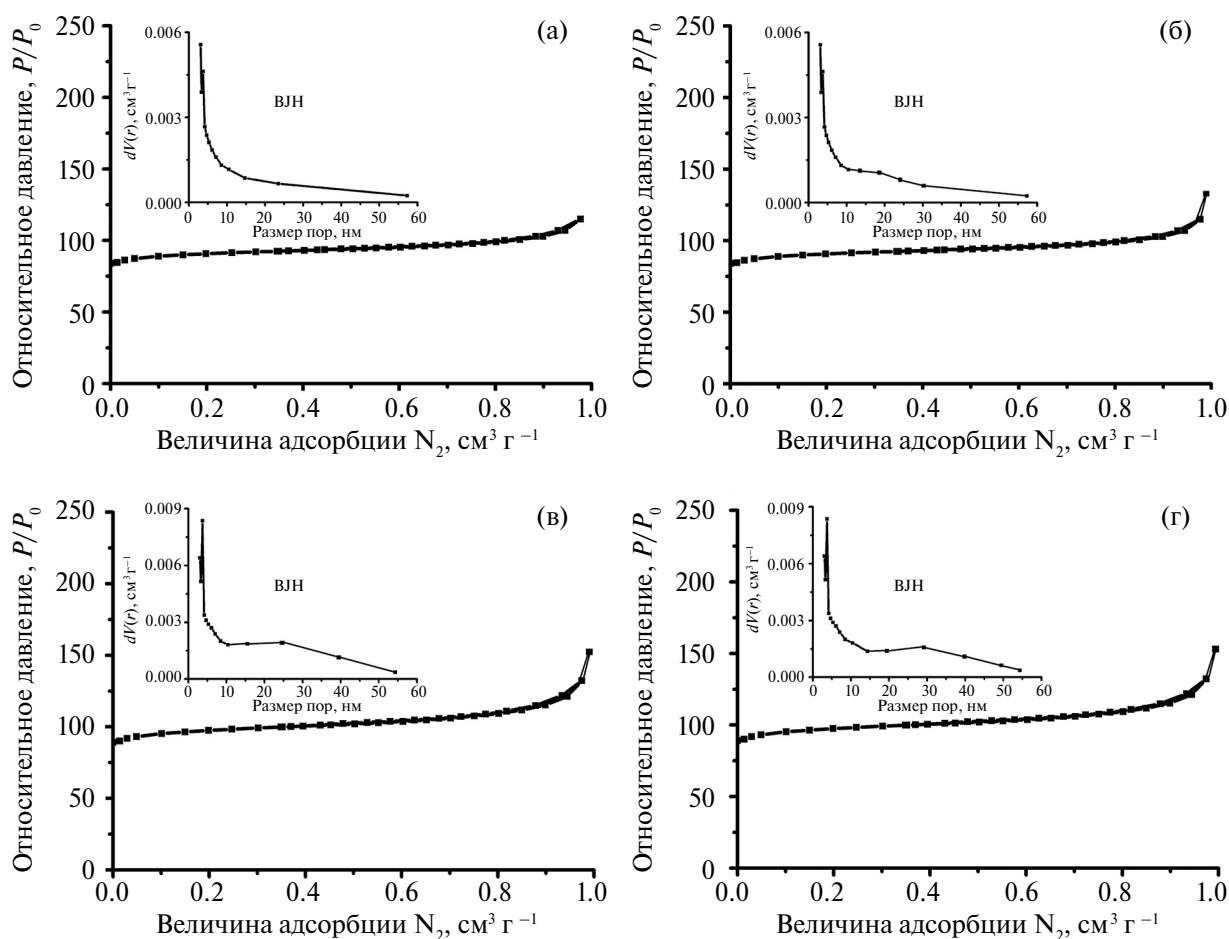


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 и распределение пор по размеру (на вставках) для кристаллических молекулярных сит AFI, синтезированных при различных соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (а), SAPO-5(0.1) (б); SAPO-5(0.3) (в), SAPO-5(0.5) (г).

на их границах, тогда как центральные атомы кремния не принимают участия в создании кислотных центров.

Результаты термопрограммированной десорбции аммиака качественно подтверждают эти наблюдения. С ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 0.3 до 0.5 усиливается вклад слабых кислотных центров, в то время как количество средних и сильных центров изменяется незначительно. Это указывает на то, что основное изменение кислотности происходит за счет модификации поверхностной среды и окружения каркасных дефектов.

Таким образом, установлено, что оптимальное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в области ~ 0.3 , где концентрация кислотных центров близка к максимальной при сохранении высокой степени кристалличности (выше 90%) и развитой вторичной пористости. Такое сочетание характеристик делает данный состав наиболее перспективным

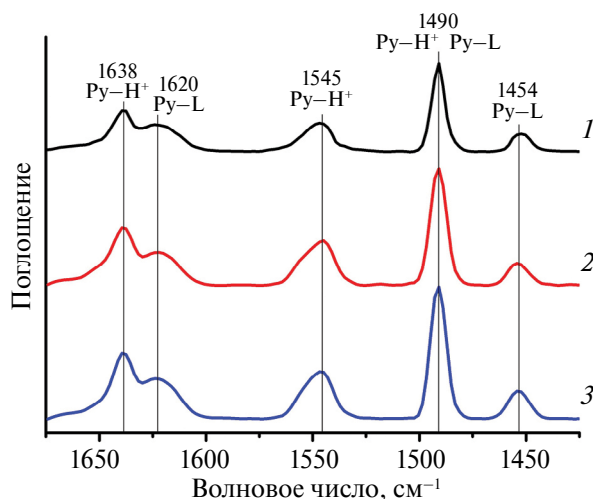


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-5 после десорбции при 150°C : SAPO-5(0.1) (1), SAPO-5(0.3) (2), SAPO-5(0.5) (3).

для применения в каталитических процессах, требующих как высокой кислотности, так и хорошего массопереноса реагентов и продуктов.

Таблица 3. Кислотные свойства $\text{AlPO}_4\text{-5}$ и SAPO-5 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД- NH_3

Образец	Концентрация, ^a мкмоль г ⁻¹		Концентрация, ^b мкмоль г ⁻¹		
	БКЦ ^c	ЛКЦ ^d	Слабые ^e	Средние ^f	Сильные ^g
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	—	—	—	—	—
SAPO-5(0.1)	78	24	136	124	9
SAPO-5(0.3)	137	31	195	153	32
SAPO-5(0.5)	142	40	229	146	37

^a Концентрация кислотных центров, по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ^b Концентрация кислотных центров по данным ТПД- NH_3 . ^c БКЦ — брэнстедовские кислотные центры. ^d ЛКЦ — Льюисовские кислотные центры. ^e Слабые — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 100–250°C. ^f Средние — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 250–400°C. ^g Сильные — количество аммиака, десорбированного в диапазоне 400–600°C.

Образцы катализаторов на основе SAPO-5 , содержащих 0.5 мас.% платины, были синтезированы методом пропитки с использованием раствора H_2PtCl_6 . Как показано ранее [39], нанесение не менее 0.5 мас. % Pt на силикоалюмофосфатные носители обеспечивает достаточную концентрацию гидрирующе-дегидрирующих активных центров. В этом случае лимитирующей стадией процесса гидроизомеризации гексадекана становится превращение углеводородов на кислотных центрах силикоалюмофосфата.

Активность полученных катализаторов оценивали на примере реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана. Установлено, что конверсия гексадекана при 280°C возрастает в последовательности: $\text{Pt/SAPO-5(0.1)} < \text{Pt/SAPO-5(0.3)} < \text{Pt/SAPO-5(0.5)}$ (рис. 5а). Это напрямую связано с увеличением содержания кремния и, как следствие, ростом концентрации кислотных центров. При этом разница между SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) невелика — SAPO-5(0.5) проявляет лишь немного более высокую активность. Наиболее высокая активность Pt/SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) объясняется максимальной кислотностью, что способствует более эффективному протонированию алкильной цепи и инициации процесса изомеризации. Наблюдаемый незначительный рост активности в гидроконверсии гексадекана на Pt/SAPO-5 обусловлен малым увеличением содержания кремния и сопутствующим ростом количества кислотных центров. На образцах Pt/SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5) достигается полная конверсия уже при 340°C, тогда для Pt/SAPO-5(0.1) степень превращения гексадекана при той же температуре заметно меньше.

Максимальный выход изомеров C_{16} (рис. 5б) в присутствии Pt/SAPO-5(0.5) оказывается слегка ниже, чем для Pt/SAPO-5(0.1) и Pt/SAPO-5(0.3) , вероятно, вследствие развития побочных

реакций (например, крекинга), которые начинают преобладать при высокой концентрации кислотных центров и температуре выше 300°C. Кроме того, снижение активности катализатора в реакции изомеризации может быть связано с увеличением диффузионных ограничений для реагирующих молекул, вызванных ухудшенными текстурными характеристиками образца катализатора Pt/SAPO-5(0.5) с более низкой степенью кристалличности. Pt/SAPO-5(0.3) обеспечивает наиболее сбалансированное соотношение между кислотностью, текстурными характеристиками и контролем над вторичными превращениями. С ростом температуры реакции и концентрации кислотных центров в SAPO-5 наблюдается увеличение выхода побочных продуктов крекинга (рис. 5в).

Особенно важным является то, что селективность по изомерам гексадекана остается очень близкой для всех образцов (рис. 5г). Вероятно, это связано с крупными порами SAPO-5 (~0.8 нм), обеспечивающими свободный доступ как реагентов, так и продуктов к кислотным центрам. Стерические ограничения минимальны, поэтому изменения кислотности или текстурных характеристик материала не приводят к заметным изменениям селективности. Например, в случае SAPO-11 [32, 34], который имеет аналогичную одномерную систему каналов, но меньший диаметр пор (~0.56 нм), селективность становится более чувствительной к изменениям пористости и кислотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что варьирование соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционном геле является эффективным

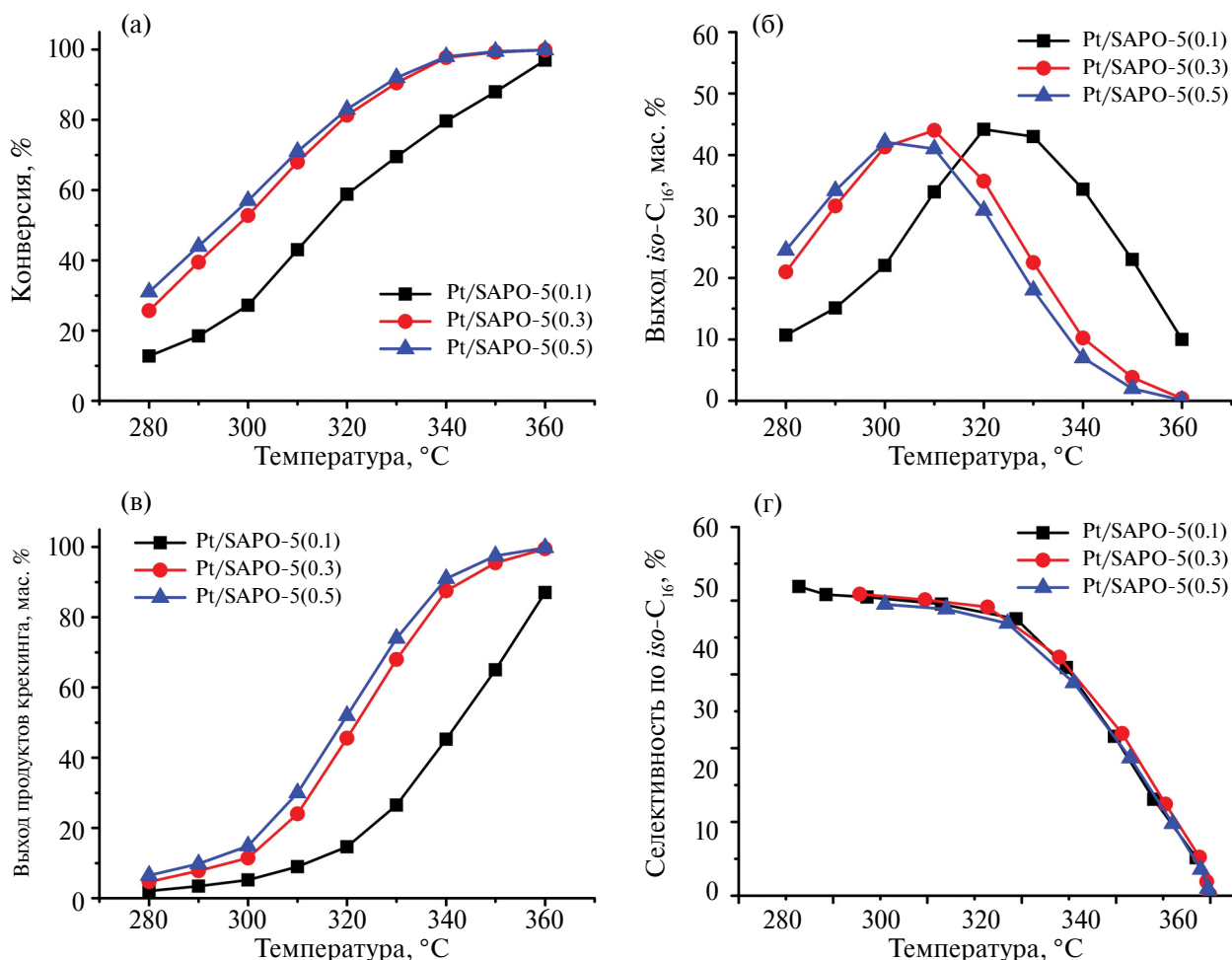


Рис. 5. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на Pt-содержащих образцах SAPO-5: (а) зависимость конверсии *n*-гексадекана от температуры реакции; (б) зависимость выхода изомеров C₁₆ от температуры реакции; (в) зависимость выхода продуктов крекинга от температуры реакции; (г) зависимость селективности образования изомеров гексадекана от конверсии *n*-гексадекана.

инструментом управления структурными, текстурными и кислотными характеристиками молекулярных сит SAPO-5. Показано, что при низких значениях SiO₂/Al₂O₃ (≤ 0.1) формируется микропористая структура, а при увеличении содержания кремния (≥ 0.3) иерархическая микро- и мезопористость развивается за счет уменьшения размера кристаллов (с 1–3 мкм до 200–300 нм) и их самосборки в агрегаты, что подтверждается высокой внешней удельной поверхностью (49–51 м² г⁻¹) и объемом мезопор (0.05 см³ г⁻¹) в образцах SAPO-5(0.3) и SAPO-5(0.5).

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина и ТПД-NH₃ показали, что концентрация кислотных центров в SAPO-5 возрастает с увеличением соотношения SiO₂/Al₂O₃ до 0.3, после чего рост замедляется из-за перехода к механизму SM2 + SM3 и образования “силикатных

островков”, приводящему к изменению распределения кислотности на поверхности.

Оптимальные каталитические свойства в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана демонстрирует бифункциональный образец Pt/SAPO-5(0.3), характеризующийся высокой кислотностью, развитой мезопористостью и высокой дисперсностью. Данный катализатор обеспечивает полную конверсию при 340°C с максимальным выходом изомеров (до 45%) и минимальным содержанием продуктов крекинга.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки высокоэффективных катализаторов процессов нефтепереработки, таких как изомеризация длинноцепочечных парафинов. Предложенный подход к контролю свойств SAPO-5 через состав реакционного геля открывает

перспективы для создания каталитических систем с заданными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование инициировано при поддержке члена-корреспондента РАН У.М. Джемилева, которому авторы выражают глубокую признательность и благодарность за профессиональное руководство и всестороннее содействие.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема №FMRS-2024-0012 “Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкодзастывающих дизельных топлив”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potter M.E. // ACS Catal. 2020. № 10. P. 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
2. Hartmann M., Elangovan S.P. // Adv. Nanoporous Mater. 2010. V. 1. P. 237–312. [https://doi.org/10.1016/S1878-7959\(09\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2)
3. Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A. // Catalysts. 2023. № 13. P. 1363. <https://doi.org/10.3390/catal13101363>
4. Wang Q., Zhang W., Ma X., Liu Y., Zhang L., Zheng J., Wang Y., Li W., Fan B., Li R. // Fuel. 2023. V. 331. P. 125935. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125935>
5. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. AMS, Elsevier, 2007. 404 p.
6. Potter M.E., Kezina J., Bounds R., Carravetta M., Mezza T.M., Raja R. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 20. P. 5155–5164. <https://doi.org/10.1039/C8CY01370E>
7. Potter M.E., Cholerton M.E., Kezina J., Bounds R., Carravetta M., Manzoli M., Gianotti E., Lefenfeld M., Raja R. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 11. P. 4161–4169. <https://doi.org/10.1021/cs501092b>
8. Potter M.E., O'Malley A.J., Chapman S., Kezina J., Newland S.H., Silverwood I.P. // ACS Catal. 2017. V. 7. № 4. P. 2926–2934. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03641>
9. Jadav D., Bandyopadhyay R., Tsunoji N., Sadakane M., Bandyopadhyay M. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 45. P. 3726–3732. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.986>
10. Qi J., Jin Q., Zhao K., Zhao T. // J. Porous Mater. 2015. V. 22. P. 1021–1032. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9976-y>
11. Danilina N., Krumeich F., Van Bokhoven J.A. // J. Catal. 2010. V. 272. P. 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.03.014>
12. Terasaka K., Imai H., Li X. // J. Adv. Chem. Eng. 2015. V. 5. № 4. 1000138. <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000138>
13. Wang L., Guo C., Yan S., Huang X., Li Q. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 64. P. 63–68. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00482-7)
14. Roldán R., Sánchez-Sánchez M., Sankar G., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C. // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 99. P. 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.035>
15. Newland S.H., Sinkler W., Mezza T., Bare S.R., Carravetta M., Haies I.M., Levy A., Keenan S., Raja R. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 6587–6593. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01595>
16. Westgård Erichsen M., Svelle S., Olsbye U. // J. Catal. 2013. V. 298. P. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.004>
17. Qiu L., Zhou Z., Yu Y., Zhang H., Qian Y., Yang Y., Duo S. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 1457–73. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3675-7>
18. Zhu S., Liang S., Wang Y., Zhang X., Li F., Lin H., Zhang Z., Wang X. // Appl. Catal., B. 2016. V. 187. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.002>
19. Al-Anazi A., Bellahwel O.C.K., Kavitha C., Abu-Dahrieh J., Ibrahim A.A., Santhosh S., Abasaheed A.E., Fakeeha A.H., Al-Fatesh A.S. // Catalysts. 2024. V. 15. № 5. P. 316. <https://doi.org/10.3390/catal14050316>
20. Kang L., Xu B., Li P., Wang K., Chen J., Du H., Liu Q., Zhang L., Lian X. // Nanomaterials. 2025. V. 15. P. 366. <https://doi.org/10.3390/nano15050366>
21. Martin C., Tosi-Pellenq N., Patarin J., Coulomb J.P. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 1774–1778. <https://doi.org/10.1021/la960755c>
22. Singh A.K., Yadav R., Sudarsan V., Kishore K., Upadhyayula S., Sakthivel A. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 8727–8734. <https://doi.org/10.1039/C3RA47298A>
23. Hu E., Derebe A.T., Almansoori A., Wang K. // Int. J. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 2. № 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.12720/ijmse.2.1.10-14>
24. Cho K., Kim S.K., Lee E.K., Kim J.-N. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. P. 5869–5877. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13838>
25. Hu E., Lai Z., Wang K. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 3286–3289. <https://doi.org/10.1021/je100093u>
26. Xiao T., An L., Wang H. // Appl. Catal., A. 1995. V. 130. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00107-7)
27. Basina G., AlShami D., Polychronopoulou K., Tzitzios V., Balasubramanian V., Dawaymeh F., Karanikolos G.N., Al Wahedi Y. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 353. P. 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>
28. Barthomeuf D. // Zeolites. 1994. V. 14. P. 394–401. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90164-3)
29. Danilina N., Castelanelli S.A., Troussard E., van Bokhoven J.A. // Catal. Today. 2011. V. 168. P. 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.042>

30. Ali D., Zeiger C.R., Azim M.M., Lein H.L., Mathisen K. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 306. P. 110364.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110364>
31. Ostrowski A., Jankowska A., Tabero A., Janiszewska E., Kowalak S. // Molecules. 2023. V. 28. P. 7312.
<https://doi.org/10.3390/molecules28217312>
32. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Saliev A.N., Yakovenko R.E., Prosochkina T.R., Fayzullina Z.R., Guskov V.Yu., Kutepov B.I., Agliullin M.R. // Gels. 2024. V. 10. P. 792.
<https://doi.org/10.3390/gels10120792>
33. Serebrennikov D., Vlasov M., Travkina O., Filippova N., Mescheryakova E., Kuvatova R., Sabirov D., Agliullin M.R. // Chim. Tech. Acta. 2025. V. 12. № 3. 12301. P. 8676.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2025.12.3.01>
34. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Dement'ev K.I., Agliullin M.R. // Petrol. Chem. 2024. V. 64. P. 1276–1285.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124080188>
35. Serebrennikov D.V., Zabiroy A.R., Kuvatova R.Z., Bagdanova D.O., Malunov A.I., Travkina O.S., Kutepov B.I., Agliullin M.R. // Petrol. Chem. 2024. V. 64. P. 1122–1129.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124060197>
36. Agliullin M.R., Arzumanov S.S., Gerasimov E. Yu., Grigorieva N.G., Bikbaeva V.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 3096–3107.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00278K>
37. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. // Appl. Catal., A. 2012. V. 433–434. P. 135–145.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>
38. Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 351–395.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732>
39. Höchtel M., Jentys A., Vinek H. // J. Catal. 2000. V. 190. P. 419–332.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2761>

Dedicated to the jubilee of Usein M. Dzhemilev, Corresponding Member of the RAS

CRYSTALLIZATION OF THE SILICOALUMOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE SAPO-5 FROM REACTION GELS WITH DIFFERENT $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIOS AND ITS APPLICATION IN HYDROISOMERIZATION OF *n*-HEXADECANE

D. V. Serebrennikov^{a,*}, N. A. Filippova^a, A. I. Malunov^a, R. Z. Kuvatova^a,
O. S. Travkina^a, B. I. Kutepov^a, M. R. Agliullin^a

^a*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 450054 Ufa, Russian Federation*

^{*}*E-mail: d25c25@yandex.ru*

Microporous silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-5 are considered promising acidic catalysts for hydrocarbon conversion processes. However, their catalytic performance is hindered by diffusion limitations, which can be mitigated by reducing crystal size and fine-tuning the acidic properties. The effect of the initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the synthesis gel on the structural and acidic features of SAPO-5 was investigated using XPS, XRD, SEM, N_2 adsorption–desorption, NH_3 -TPD, and IR spectroscopy. An increase in silicon content was found to decrease crystal size and enhance the external surface area. The concentration of Brønsted acid sites reaches a maximum, suggesting limited Si incorporation into the framework. In the hydroisomerization of *n*-hexadecane, the highest catalytic activity and selectivity towards isoparaffins were observed for the SAPO-5 sample with the smallest crystals and the highest acidity. These findings demonstrate that the structural and acidic properties of SAPO-5 can be effectively controlled through adjustment of the synthesis gel composition.

Keywords: molecular sieves, silicoaluminophosphate SAPO-5, nanosized crystals, hydroisomerization of *n*-paraffins

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЫНКА В ОБЛАСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ (ЖК) ПОЛИМЕРОВ И ЖК-КОМПОЗИТОВ. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

© 2025 г. Член-корреспондент РАН В. П. Шибаев¹, С. Н. Павлов¹, Н. В. Баленко^{1,*}

Поступило 21.05.2025 г.
После доработки 02.07.2025 г.
Принято к публикации 14.07.2025 г.

Настоящая публикация представляет собой мини-обзор, посвященный жидкокристаллическим полимерам, и включает наши новые экспериментальные данные о холестерических жидкокристаллических композитах. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основных цепях на основе ароматических полиэфиров используют как суперпрочные термостойкие конструкционные материалы в автомобильной, авиационной промышленности и космической технике. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в боковых ответвлениях используют в качестве функциональных материалов в оптике и микроэлектронике для записи и отображения информации, а также получения селективных и отражательных оптических фильтров. В обзоре представлены новые данные (за последние ~5 лет) о холестерических жидкокристаллических композитах, содержащих дисперсии капель смеси холестериков в полимерных матрицах поливинилового спирта и полиуретана. Показана возможность управления оптическими свойствами и цветом исследованных пленок жидкокристаллических композитов при действии ультрафиолетового облучения и механической деформации. Представлены модельные схемы, демонстрирующие изменение спектральной области цветовых изображений, а также возможности записи скрытой (латентной) информации с последующим проявлением (верификацией) за счет механической деформации пленок жидкокристаллических композитов. Эти пленки могут быть использованы при создании защиты от подделок и фальсификации этикеток и упаковок фармацевтической и алкогольной продукции, а также защиты ценных бумаг и документов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, ЖК-полимеры, композиционные материалы, холестерическая мезофаза, полимеры

DOI: 10.7868/S3034511125040047

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия полимерных соединений в последнее время большое внимание исследователей привлекают три типа жидкокристаллических полимеров, макромолекулы которых состоят из жидкокристаллических (ЖК) фрагментов (т.н. мезогенных групп), входящих в состав основных цепей полимеров или их боковых ответвлений (рис. 1) [1–4]. И, наконец, третий тип ЖК-полимеров соответствует композитам или смесям жидких кристаллов с обычными полимерами или с полимерами перечисленных групп.

В настоящее время ЖК-полимеры и ориентанты на основе ЖК-полимерных пленок являются

одними из важнейших материалов при производстве электронной, дисплейной и телекоммуникационной техники, а также применяются в авиационной, аэрокосмической и медицинской промышленности.

Согласно отчету [5], объем мирового рынка ЖК-полимеров в 2024 г. составлял около 1.7 млрд долл. США и по прогнозам к 2030 г. может достичь 2.5 млрд. Наибольший вклад в рыночную “копилку” принадлежит крупнотоннажным изделиям на основе ЖК-полимеров с мезогенными группами в составе основных цепей (рис. 1а,б). Такие термостойкие (350–400°C) супер-инженерные пластики на основе полностью ароматических полиэфиров обладают высокими механическими свойствами (прочность на разрыв 500 МПа, модуль упругости до 60 ГПа); примерами этих соединений являются уже ставшие классическими ЖК-полимеры типа Vectra и Xydar [1, 6] (рис. 2).

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com

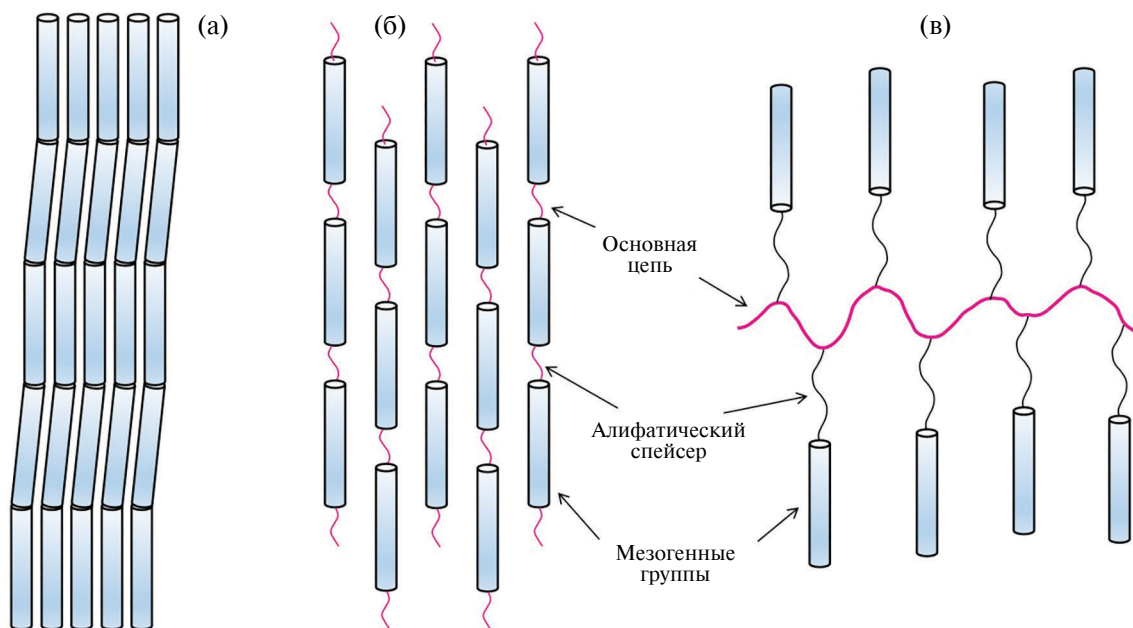


Рис. 1. Схемы строения ЖК-полимеров: (а) и (б) – разные типы ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи, ЖК-полимер с мезогенными боковыми группами (гребнеобразный полимер) (в).

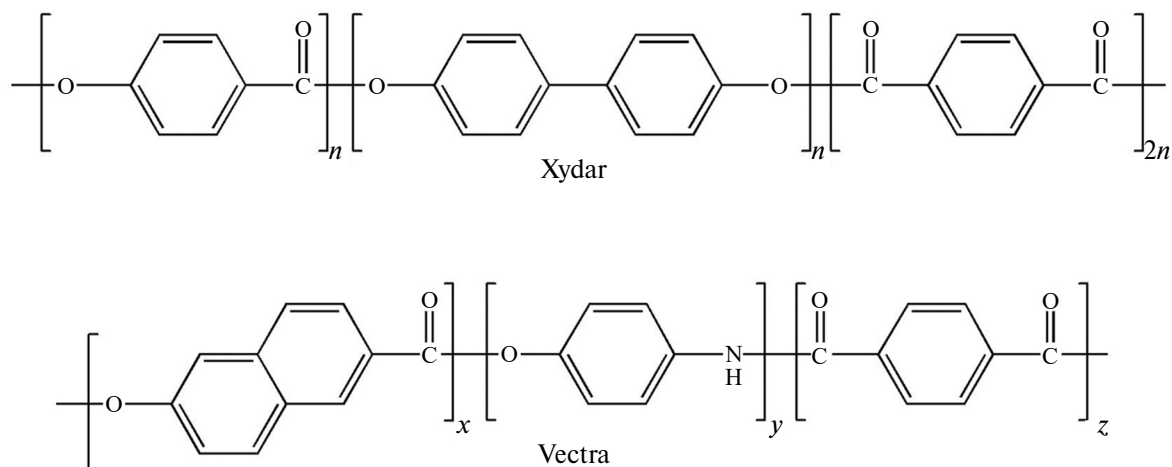


Рис. 2. Коммерческие ЖК-полимеры на основе полностью замещенных полиэфиров.

Отличные физико-механические свойства указанных полимеров уже обеспечили их широкое использование в виде конструкционных и армирующих материалов в автомобильной и авиационной промышленности, космической технике и ракетостроении. Мировые производственные мощности по выпуску ЖК-полимеров этого типа оценивают примерно в 30 тыс. т в год и более [7]. Основными производителями здесь выступают японские и американские фирмы, такие как “Sumitomo Chemicals”, “Toray”, “Celanese” и др.

Преимущество подобных полимеров – удобство переработки под давлением, экструзия и

возможность формования крупногабаритных изделий. Важной характеристикой этих полимеров является низкий коэффициент термического расширения ($\beta = 10^{-6}$ град $^{-1}$), что позволяет использовать их в качестве деталей электро- и радио-телекоммуникационной аппаратуры, к термостабильности которых предъявляются исключительно высокие технические требования. Указанные значения β сопоставимы с аналогичными данными неорганических стекол ($\beta = 5 \times 10^{-7}$ град $^{-1}$) и намного меньше, чем у обычных не ЖК-полимеров (10^{-4} град $^{-1}$) [8].

Несколько меньший сегмент рынка ЖК занимают т.н. полимер-диспергированные жидкие

кристаллы (PDLC, *Polymer-Dispersed Liquid Crystals*), представляющие собой низкомолекулярные нематические жидкие кристаллы, диспергированные в пленках обычных полимеров (поливиниловом спирте, сополимерах акрилатов и др.) [9]. Обычно полимерная смесь с жидкими кристаллами помещается между токопроводящими стеклянными или полимерными подложками, образуя сэндвичевую конструкцию, и управляется приложением небольшого электрического поля (5–10 В): меняя величину подаваемого напряжения, легко удастся контролировать прозрачность материала, что легло в основу создания так называемых “умных окон”, ЖК-стеклянных панелей в сферах здравоохранения (операционные и палаты интенсивной терапии), контроля конфиденциальности в банковских переговорных помещениях, а также в рекламных целях, включая места установки временных проекционных экранов в конференц-залах.

Объем рынка PDLC в медицинской сфере, коммерческой промышленности, автомобилестроении, электронике в виде ламинированных и самоклеящихся пленок к 2037 г. может превысить 6.35 млрд долл., при этом среднегодовой темп роста может составлять более 15.6% [10]!

Вышеприведенные данные, несомненно, дают все основания рассматривать ЖК-полимеры и PDLC как весьма перспективные материалы. Они обладают огромным потенциалом для их модификации и дальнейшей коммерциализации

с учетом потребностей рынка в широком спектре областей промышленного производства.

В последние годы наметились новые подходы, значительно расширяющие возможности применения. Речь идет о ЖК-полимерах на основе смесевых композиций особого класса холестерических жидких кристаллов, внедренных в виде дисперсий в состав эластичных полимеров (эластомеров). Подобные ЖК-системы в некотором отношении напоминают уже известные PDLC. Однако, в отличие от последних, они содержат не нематические, а холестерические жидкие кристаллы [11, 12].

Полимеры на основе холестерических ЖК образуются только хиральными молекулами, что определяет их уникальную способность самопроизвольно формировать так называемую супрамолекулярную спиральную структуру (рис. 3а). Наличие хиральных ассиметричных центров молекул или введение в нематическую фазу небольших количеств хиральных фрагментов (отмечены красным цветом на рис. 3а) заставляют хиральные молекулы поворачиваться относительно друг друга на небольшой угол α (рис. 3б). Таким образом, формируется закрученная спиральная супрамолекулярная структура с шагом спирали P :

$$P = 2\pi d / \alpha, \quad (1)$$

где d — период изменения оптических свойств, α — угол закручивания спирали.

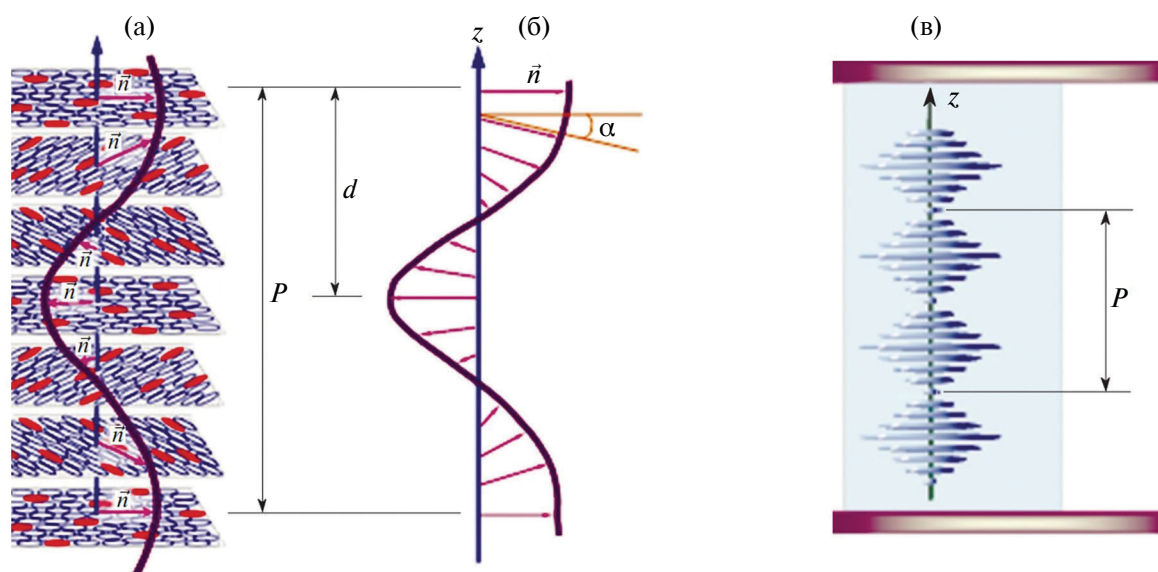


Рис. 3. Изображение упаковки стержнеобразных молекул в холестериках (а), схема спирального расположения директора $\vec{n}$ (б) и планарная ориентация холестерического жидкого кристалла (в): z — ось спирали, P — шаг спиральной структуры, d — период изменения оптических свойств, α — угол закручивания спирали; направление директора $\vec{n}$ описывает спираль [1].

Сопоставление изображений (а) и (б) (см. рис. 3) четко показывает, что направление директора $\vec{n}$ описывает спираль. Рисунок 3в демонстрирует т.н. планарную текстуру холестерика, в которой длинные оси молекул параллельны друг другу и опорной поверхности (планарная ячейка).

Если угол отражения фиксирован, то условия интерференции выполняются только для лучей одного цвета, и тогда пленка холестериков кажется окрашенной именно в этот цвет. Таким образом, возникает эффект селективного отражения света (SLR, *Selective Light Reflection*), максимум которого $\lambda_{\max}$ связан с шагом спирали P соотношением (2):

$$\lambda_{\max} = n_{\text{av}} P, \quad (2)$$

где n_{av} — средний показатель преломления холестерика.

Обычно величина $\lambda_{\max}$ выражается в нм и легко определяется спектральным методом, а планарная текстура проявляется яркой цветовой окраской в видимой области спектра при исследовании с помощью оптического микроскопа.

Из-за спиральной структуры холестерика величина показателя преломления n образца пленки периодически меняется, что приводит к появлению красивой многоцветной картины рассеяния цвета полимерного ЖК-композиата.

В нашей работе была использована смесь холестериков с левозакрученной спиральной структурой, и при падении света на образец пленки именно левый циркулярно-поляризованный свет отражается пленкой, а правовращающий циркулярно-поляризованный свет проходит через пленку.

Важным элементом характеристики хиральной добавки, то есть, собственно, холестерика (или введенного допанта) является т.н. закручивающая сила (ее часто называют силой индукции спирали (НТР, *Helical Twisting Power*)), которая, с учетом уравнения (1), выражается отношением производных шага спирали и концентрации (3):

$$\beta = dP^{-1}/dc_{\text{chir}} \quad (3)$$

при условии, что концентрация $c_{\text{chir}} < 1$. В результате выражение для β соответствует соотношению (4):

$$\beta = n(d\lambda_{\max}^{-1})/dc_{\text{chir}} \quad (4)$$

и определяется тангенсом угла наклона линейного участка зависимости $\lambda_{\max}^{-1}$ от c_{chir} .

Введение левовращающего хирально-фотохромного допанта в хиральный композит с левой спиралью способствует увеличению “хиральности” и дополнительной закрутке спиральной структуры (при этом шаг спирали уменьшается). Введение правовращающего допанта в ЖК-композит с левой спиралью вызывает раскрутку спирали ЖК-композита за счет частичной компенсации его положительного знака (в этом случае шаг спирали увеличивается).

УФ-облучение ЖК-композита приводит к абсолютно противоположным эффектам. В первом случае в силу понижения значения β спираль композита раскручивается. Во втором случае, после облучения пленки композита, холестерическая спираль закручивается, поскольку компенсационный эффект допанта (имеющего противоположный знак спирали по отношению к композиту) подавляется за счет понижения закручивающей силы β [12].

Таким образом, варьируя указанными способами величину закручивающей силы спирали холестерика, удается менять оптические свойства ЖК-полимерных композитов и их главную “цветовую” характеристику — селективное отражение света.

Как недавно было показано в серии наших [13–15] и зарубежных работ [16–20], использование механического растяжения пленок холестерических композитов также позволяет эффективно управлять их “цветовыми” оптическими свойствами, смещая область селективного отражения света $\lambda_{\max}$ к требуемой длине волны. В качестве примера на рис. 4 показан образец пленки полиуретана, полученной нами на



Рис. 4. Изменение цвета пленки ЖК-композиата полиуретана, содержащего дисперсию капель смеси холестерических жидких кристаллов, при растяжении.

основе холестерической смеси, диспергированной в полимере. Наглядно видно, как пленка, сильно рассеивающая свет (белая), при растяжении становится ярко-синей.

Более того, вводя в состав холестерической смеси молекулы фотохромных соединений и облучая такие композитные ЖК-пленки соответствующими лазерными лучами, удастся не только записывать цветную информацию (даже на цветном фоне), но и дистанционно осуществлять (через трафарет) запись латентной информации с ее последующей верификацией под действием механического растяжения [15]. Эти наблюдаемые эффекты оказались весьма полезными при их использовании для записи скрытых изображений и защиты документов.

Здесь особенно следует отметить, что значительные изменения в течение последних лет в политической, экономической и социальной сферах нашего общества привели к существенному обострению криминальной обстановки, террористическим актам и другим преступлениям, связанным с подделкой официальных документов. Именно использование поддельных документов делает доступным совершение серьезных правонарушений. Более того, не менее важным является защита от фальсификации продукции фармакологических препаратов, алкоголя и других дорогих товаров широкого потребления (ноутбуки, смартфоны, планшеты, современные гаджеты и т.д.). Увеличивающийся поток фальсифицированных товаров, ценных бумаг и документов приобретают все больший размах; поток фальсифицированных товаров к 2030 г. уже оценивается в 200 млрд долл., что, как мы видим, значительно

превышает по рыночной стоимости производство ЖК-материалов [5].

Цель и научная новизна настоящего исследования заключается в создании новых термо-, фото- и механически управляемых материалов для записи оптической информации и разработки защитных средств от фальсификации и подделок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для получения ЖК-компози́тов в качестве полимерной матрицы были выбраны пластифицированный глицерином поливиниловый спирт (ПВС) и полиуретан (ПУ), а в качестве холестерика приготавливали три смеси на основе различных производных холестерина – **T1**, **T2** и **T3** (рис. 5). Состав смеси подбирали таким образом, чтобы ЖК-холестерическая фаза образовывалась при комнатной температуре, а пик селективного отражения света располагался в видимой или ближней ИК-области спектра.

В табл. 1 приведены характеристики ЖК-смесей производных холестерина **T1**, **T2** и **T3**, удовлетворяющие указанным условиям.

Таблица 1. Состав ЖК-смесей эфиров холестерина

Смесь	Состав, мас. %			$T_{iso}^d, ^\circ\text{C}$
	ХП ^a	ХОК ^b	ХБ ^c	
T1	54.4	36.2	9.4	62
T2	55.1	35.0	9.9	60
T3	57.4	32.5	10.1	67

^aХП – холестерилпеларгонат, ^bХОК – холестерил-олеил-карбонат, ^cХБ – холестерилбензоат; ^d T_{iso} – температура изотропизации.

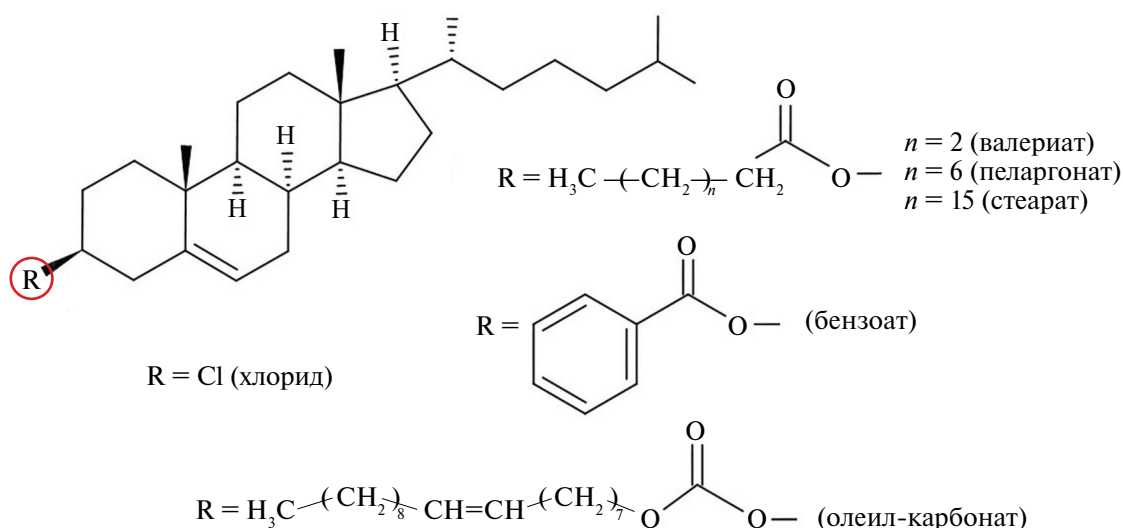


Рис. 5. Структурные формулы производных холестерина, использованных для создания холестерических ЖК-смесей.



Рис. 6. Пленка ЖК композита **КТ1**, наложенная на изображение МГУ.

Эластичные пленки ЖК-холестерических композитов получали диспергированием ЖК-смесей (**T1**, **T2** и **T3**) в водном растворе ПВС, смешанном с глицерином. Полученную эмульсию выливали на стеклянную подложку, после чего в течение суток происходило испарение воды с образованием пленки. Пленки ЖК-композитов были обозначены как **КТ1**, **КТ2** и **КТ3** в зависимости от использованной ЖК-смеси.

На рис. 6 показана одна из пленок хирального ЖК-композита на основе ПВС. Наложение этой пленки на изображение здания МГУ демонстрирует ее слабую опалесцирующую прозрачность, свойственную жидким кристаллам.

Одной из важнейших характеристик холестериков является зависимость шага спирали P от температуры. Этот так называемый термохромный эффект известен давно и имеет важное практическое значение в приборах медицинской диагностики, термоиндикаторах, при использовании в методах неразрушающего контроля в электронной промышленности, визуализаторах тепловых полей и др. [11].

Почти все эфиры холестерина характеризуются отрицательной температурной зависимостью шага спирали — $dP/dT < 0$. Эта зависимость четко проявляется на изученных нами смесях. На рис. 7 показаны спектральные данные для ЖК-смеси **T1**, снятые при разных температурах, а рис. 8а демонстрирует температурную зависимость пика селективного отражения света для двух исследованных нами ЖК-смесей **T2** и **T3** и холестерических композитов на основе ПВС — **КТ2** и **КТ3**.

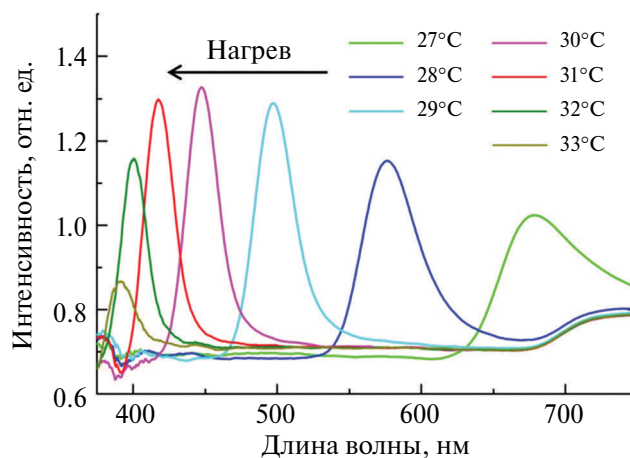


Рис. 7. Влияние температуры на спектры SLR для ЖК-смеси **T1**.

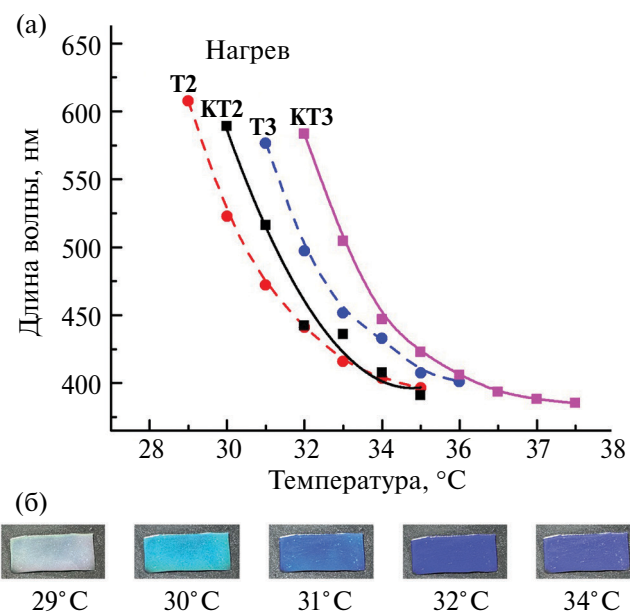


Рис. 8. Температурная зависимость максимума спектров селективного отражения света для ЖК-смесей **T2**, **T3** и полученных на их основе ЖК-композитов **КТ2** и **КТ3** (а). Фотографии ПВС-пленки **КТ2** при разной температуре (б).

Сопоставление кривых для ЖК-смесей и ЖК-композитов прежде всего наглядно показывает резкую температурную зависимость положения максимума SLR (рис. 8а), которая объясняется тем, что компоненты ЖК-смеси являются смектогенными, и при охлаждении образцов в области 32–33°C происходит постепенная раскрутка холестерической спиральной структуры и λ_{max} сдвигается в ИК-область спектра.

Важно отметить, что введение ЖК-смесей в полимерную матрицу очень мало сказывается

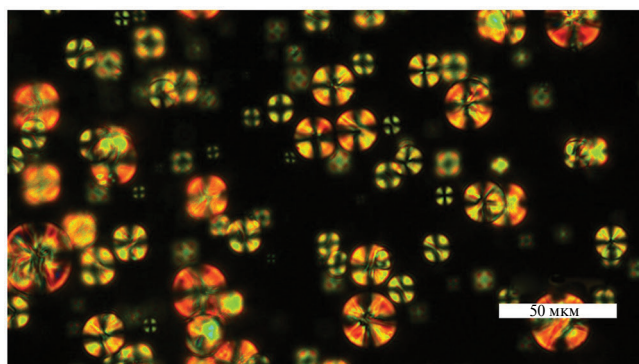


Рис. 9. Микрофотография ПВХ-компози́та с ЖК-смесью Т2.

на оптических свойствах ЖК-композитов. На рис. 8б отчетливо видно изменение цвета ПВХ-пленки, содержащей термочувствительную ЖК-смесь, в процессе нагревания. Тем не менее, полностью исключать влияние матрицы на ЖК-смесь не следует, особенно в области низких температур (рис. 8а).

Диспергирование ЖК-капель холестериков в образцах ПВХ или полиуретана приводит к формированию эластичных пленок, структура которых характеризуется селективным отражением света, демонстрируя типично холестерический тип мезофазы (для неориентированных образцов). На рис. 9 показана оптическая микрофотография пленки композита ПВХ, содержащего ЖК-смесь холестериков Т2. Наличие “мальтийских крестов” указывает на планарную ориентацию ЖК-молекул в каплях.

На рис. 10 схематично изображено строение пленки полимера, содержащей дисперсии капель

жидких кристаллов и величины шага спирали P_1 в исходном недеформированном состоянии и после растяжения пленки (шаг спирали P_2).

Полученные результаты открывают новые интересные возможности сохранения в композитах планарной текстуры с исходно-заданным цветом и ее изменением за счет механической деформации полимерной пленки. Эти эффекты представляют несомненный интерес для создания цвето-управляемых пленок, покрытий и других опто(цвето)-механически управляемых сенсоров. Важно подчеркнуть, что в случае ЖК-полимерных композитов ключевым моментом служат два фактора. Первый — сохранение холестерической фазы в виде планарной текстуры, которая, по-видимому, дополнительно улучшается благодаря растяжению эластичной полимерной матрицы. В этом случае макромолекулы как бы выполняют роль своеобразного ориентанта для ЖК-молекул. Второй важный элемент — “настройка” и “податливость” холестерической фазы на воздействие механического растяжения полимерной матрицы, что и приводит к сжатию спиральной структуры и уменьшению шага спирали. В данном случае воздействие механического поля можно во многом сравнить с ролью триггера, запускающего весь процесс перестроения супрамолекулярной структуры холестерика.

Еще большие возможности для манипулирования оптическими свойствами ЖК-композитов открываются при введении в их состав фотохромных соединений, испытывающих под действием света сильные конформационные изменения.

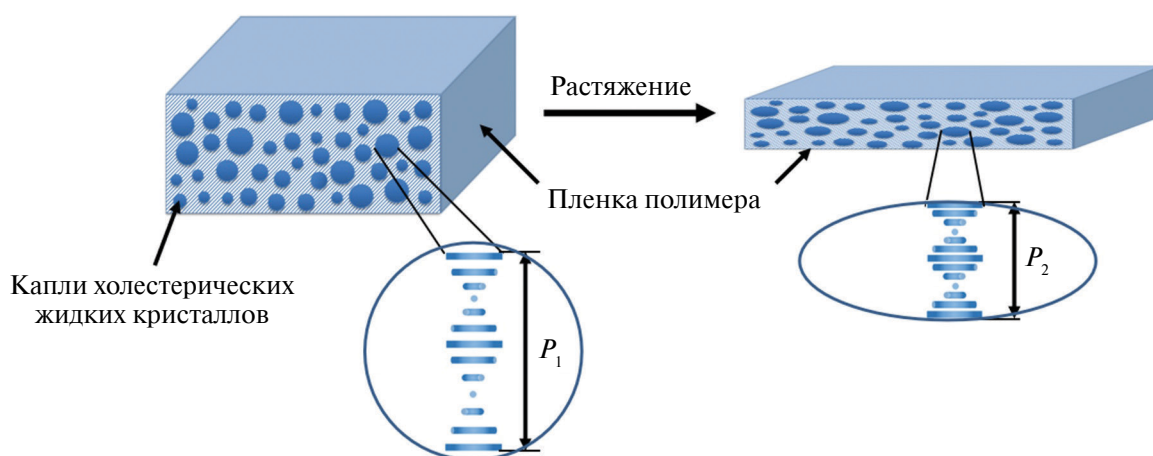


Рис. 10. Схематическое изображение строения полимерной пленки с диспергированными в ней каплями жидких кристаллов до деформации (слева) и после растяжения (справа). Под изображением пленки показано строение и шаг спиральной структуры холестерика до (P_1) и после растяжения (P_2).

Таблица 2. Состав фоточувствительных ЖК-смесей, содержащих фотохромный допант КС, и λ_{max} до и после УФ-облучения

Смесь	Состав, мас. %					λ_{max} , нм	
	ХП	ХВ ^a	ХХ ^b	ХС ^c	КС	До облучения	После облучения
Ф1	47.0	24.9	20.7	2.4	5.0	645	575
Ф2	40.7	21.6	31.4	1.7	4.6	906	767

^aХВ – холестерилвалериат, ^bХХ – холестерилхлорид, ^cХС – холестерилстеарат.

В табл. 2 приведен состав смесей **Ф1** и **Ф2**, содержащих, помимо хиральной ЖК-смеси, молекулы фотохромного допанта на основе коричной кислоты и изосорбида (**КС**), который под действием УФ-излучения претерпевает процесс *цис-транс*-изомеризации (рис. 11).

Наличие фоточувствительных молекул в составе ЖК-композиов позволяет использовать

источники УФ-излучения для управления их оптическими свойствами. Симметричная, палочковидная молекула *транс*-изомера КС под действием УФ-излучения (365 нм) превращается на первом этапе в изогнутый *цис-транс*-изомер, а затем в *цис-цис*-изомер, снижая тем самым его закручивающую силу β (рис. 11). Так как КС является правовращающим хиральным допантом, помещенным в левозакрученную спираль, уменьшение его закручивающей силы приводит к увеличению закрутки спирали (см. раздел ВВЕДЕНИЕ). Это в конечном итоге вызывает достаточно сильное изменение положения пика SLR, который смещается в коротковолновую область спектра (рис. 12).

Таким образом, для обеих смесей **Ф1** и **Ф2** характерна фоточувствительность, которая также сохраняется и в соответствующих ПВС-композиатах **КФ1** и **КФ2**, содержащих эти ЖК-смеси. При этом пленка **КФ1** слабо окрашена в

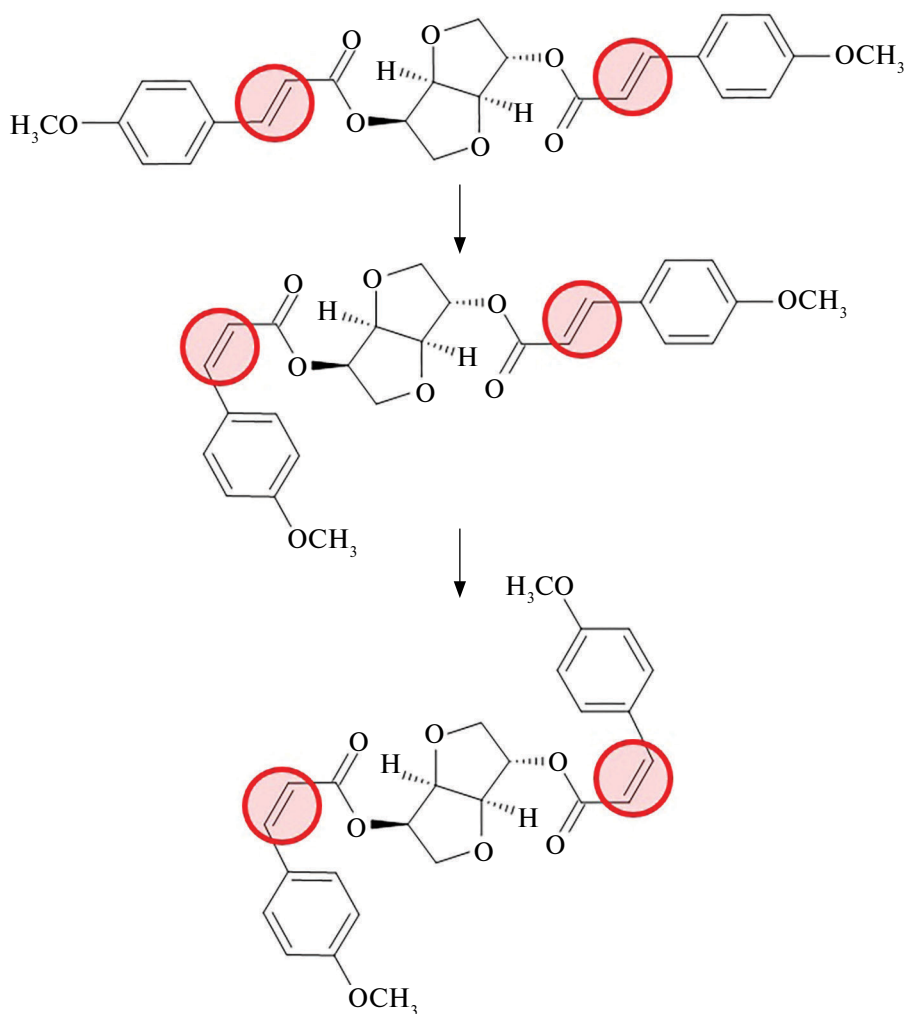


Рис. 11. Схема *цис-транс*-изомеризации хирального допанта КС под действием УФ-излучения.

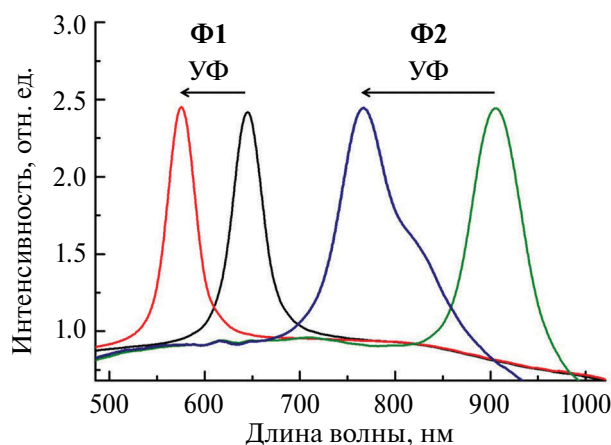


Рис. 12. Спектры отражения ЖК-смеси **Ф1** и **Ф2** до и после УФ-облучения (365 нм).

красный цвет, а после облучения через трафарет, облученная область приобретает красно-желтый цвет, отличающийся от цвета остальной пленки (рис. 13а). Таким образом удалось записать бесконтактно, только с помощью облучения через трафарет, изображение в видимой области спектра. За счет механически-индуцированного сжатия холестерической структуры в каплях при растяжении такой пленки надпись приобретает зеленый цвет и лучше считывается (рис. 13б).

Наблюдаемое нами антибатное поведение хиральных ЖК-композиов, содержащих фотохромные изомеризующиеся молекулы КС, позволяет использовать подобные пленки для записи скрытых изображений с их последующей верификацией. Для этого использовали пленку **КФ2**, которая практически бесцветная, т.к. ее пик SLR как до, так и после облучения УФ-светом лежит в ИК-области спектра (см. рис. 12).

Процесс записи и обнаружения изображения наглядно представлен на рис. 14. Исходная

пленка холестерического ЖК-композиата облучается УФ-светом с длиной волны 365 нм через трафарет. Для визуализации записанной информации пленка механически растягивается, вызывая деформацию (сжатие) холестерической спирали.

Схема на рис. 15 демонстрирует изменение спектра отражения пленки в процессе записи и верификации изображения. Изначально пик отражения пленки расположен далеко в ИК-области (кривая 1). Облучение пленки через трафарет сопровождается смещением величины SLR в более коротковолновую область спектра. Однако пик отражения как облученной (кривая 2), так и необлученной (кривая 1) частей пленки остается внутри ИК-диапазона. В результате деформации композита пик SLR необлученной области пленки смещается в сторону более коротких длин волн, не выходя за пределы ИК-диапазона спектра (кривая 3), а пик SLR облученной области пленки смещается в видимый диапазон спектра (кривая 4). В данном случае растяжение “проявляет” записанную информацию в красной спектральной области (красные буквы “МГУ”).

Таким образом, используя два разных механизма записи и проявления изображений или любой другой цветной буквенно-цифровой информации, возможно использование разработанных нами холестерических ЖК-композиов в таких областях, как фотоника, оптоэлектроника, а также для записи скрытой (латентной) информации для защиты от подделок и фальсификации.

В заключение предлагаем рассмотреть те возможные направления практического использования холестерических ЖК-композиов, полученных на основе разнообразных полимерных



(а)



(б)

Рис. 13. Пленка **КФ1** с нанесенной через трафарет с помощью УФ-излучения надписью “МГУ” до (а) и после (б) растяжения на ~50%.

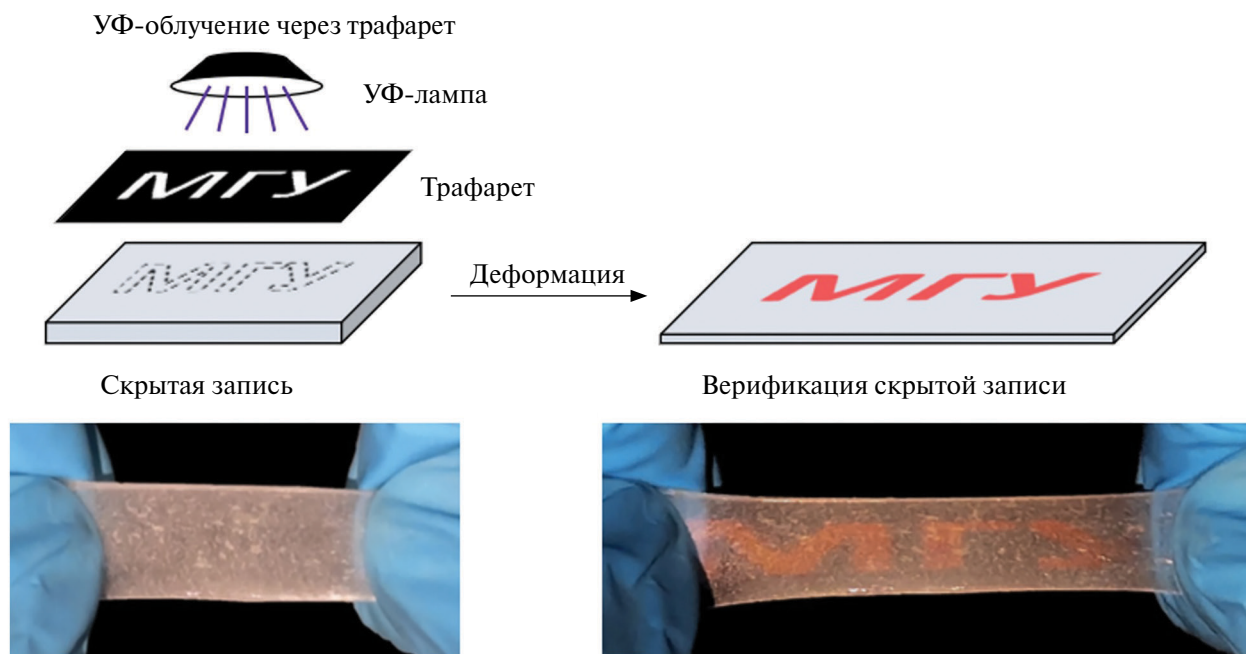


Рис. 14. Схематическое изображение записи скрытой информации при помощи УФ-облучения пленки ЖК-композиата **КФ2** (слева) и последующая верификация изображения при растяжении пленки (справа).

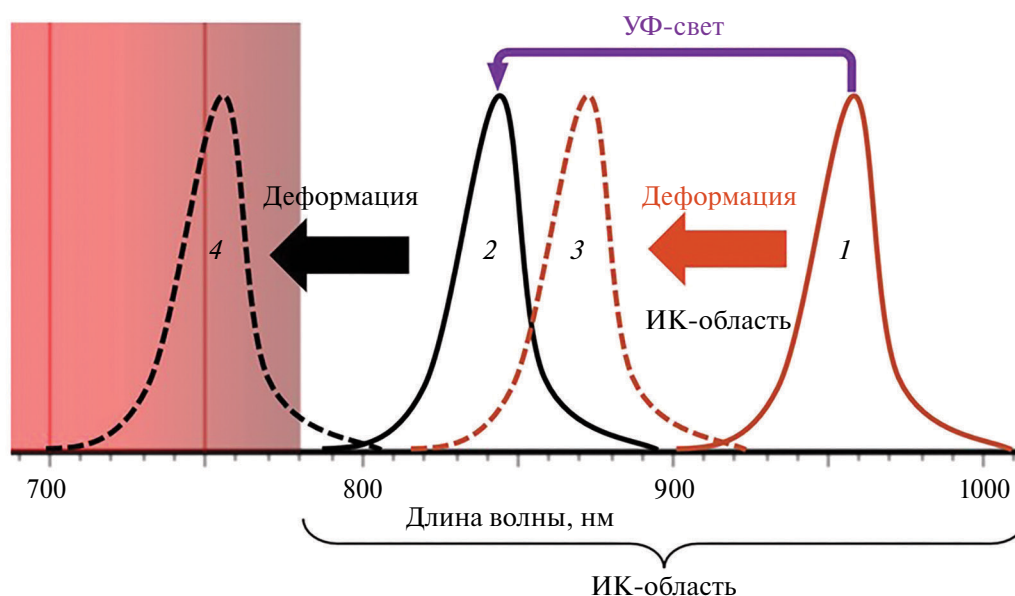


Рис. 15. Условная схема, демонстрирующая изменение положения спектра SLR при записи и верификации скрытого изображения.

матриц, которые не были затронуты в рамках этого мини-обзора.

На наш взгляд, наибольший успех в этой области безусловно принадлежит эластичным полимерным соединениям. Именно эластомеры, сочетающие обратимую деформацию матрицы и самоорганизацию спиральной структуры низкомолекулярных холестериков, определяют

основное значение, например, в таких областях, как адаптивная оптика, мягкая робототехника и биомиметическая кожа. В работе [20] приведены примеры создания механохромных и ионопроводящих холестерических ЖК эластомеров (на основе производных кремния) для биомеханического мониторинга процессов сгибания суставов человека. Авторы считают возможным



Рис. 16. Хамелеон в зарослях джунглей (иллюстрация из открытых источников).

создание так называемых биоинспирированных соматосенсорных материалов для применения в различных областях, таких как взаимодействие человека и машины, протезы и интеллектуальные роботы.

Не менее увлекательные задачи представлены в работе [21] по синтезу ионогенных гелей на основе полиэлектролитов, обладающих высокой оптической анизотропией и суперрастяжимостью образцов до 8000%, сохраняющих при этом высокую прочность на разрыв вплоть до 16.5 МПа. Подобные наногели могут найти применение для разработки гибких и носимых датчиков, используемых для обнаружения движений человека и других перемещающихся объектов.

Как уже указывалось в начале статьи, одной из актуальных проблем нашего времени является борьба с контрафактной фармацевтической,

алкогольной продукцией, а также с подделкой дорогих электронных гаджетов. Их производство и реализация оказывает значительный негативный эффект на экономику государства и легальных производителей, способствуя росту теневого товарооборота. Создание оригинальных упаковочных материалов в виде пленочных наклеек с записанной цветной информацией на основе изменяющих цвет при механическом воздействии холестерических ЖК-композитов, вероятно, могло бы помочь в решении этой злободневной проблемы.

И наконец, несколько слов о камуфляже, который часто просто называют маскировочной окраской, применяемой для уменьшения заметности людей, предметов или сооружений [22]. Особенно широко камуфляж применяется в военной области как маскировочный элемент одежды и защиты техники, также широко используется для спортивного и активного отдыха. Другой тип камуфляжа присущ многим животным и насекомым, защищающий их от нападения хищников. Хорошо известными примерами являются некоторые виды животных, например, хамелеон (рис. 16), некоторые виды рыб и насекомых, для которых защитная окраска, имитирующая цвет внешнего вида различных растений, листьев, камней, надежно обеспечивает их выживание.

В наших исследованиях мы демонстрируем использование холестерических ЖК-композитов в качестве внешних моделей камуфляжа. На рис. 17а представлена модель небольшой стеклянной рыбки на фоне многоцветной смеси холестериков. Рисунок 17б демонстрирует реального жука из Таиланда (похож на встречающуюся в наших широтах золотистую бронзовку) на фоне зеленой планарной текстуры одного из



(а)



(б)

Рис. 17. Стеклянная рыбка (а) и тайландский жук (б) на фоне холестериков.

наших холестериков. Наглядно видна близкая цветовая окраска оригинала и модельной пленки холестерического сополимера.

Интересные возможности камуфляжа, используемые в медицинских целях на примере холестериков, подробно описаны в работе [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части данного мини-обзора описаны основные виды ЖК-полимеров, макромолекулы которых содержат мезогенные (ЖК) группы в составе основных цепей или боковых ответвлений. Многочисленные представители этого вида ЖК-полимеров уже давно вошли в число конструкционных материалов, из которых изготавливают крупногабаритные изделия, широко используемые в автомобильной, авиационной промышленности и ракетостроении. Большинство из них получают на основе ароматических полиэфиров, которые характеризуются высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами. Этот сегмент рынка ЖК-продуктов оценивается на сегодня около 2 млрд долл. США и по прогнозам может увеличиться до 3.325 млрд долл. США к 2037 г. [5]! Конечно, к указанным высоким показателям следует относиться достаточно осторожно, но тенденция развития исследований и возможности их практической реализации не вызывают сомнения.

Во второй части представлены наши последние разработки, полученные в лаборатории химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, основанные на близких идеях получения электроуправляемых PDLC, но в качестве управляющих драйверов мы предлагаем свет и механическую деформацию. Разработанные нами полимерные холестерические композиты, состоящие из дисперсий холестерических жидких кристаллов, включенных в состав полимерных эластичных матриц, таких как ПВХ или ПУ, превращают эти композиты в механически управляемые материалы за счет изменения шага спирали холестерической спиральной структуры, присущей холестерической фазе. Подобный “симбиоз” гибкой эластичной полимерной матрицы с механически управляемой холестерической фазой, меняющей свои оптические свойства и цвет при растяжении пленок композитов, по существу, заложили основы создания нового типа холестерических оптомеханических жидкокристаллических композитов. Включение в состав холестерической смеси фотохромных допантов превращает ЖК-композит

в фотохромный материал, структура которого может меняться под действием облучения, меняя тем самым закручивающую силу β холестерика и цвет полимерного образца. Полученные холестерические композиты следует рассматривать как новые термо-, фото- и механически активированные полимерные материалы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011990022-4 (“Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибает В.П., Бобровский А.Ю. // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 11. С. 1024–1072. <https://doi.org/10.1070/rcr4747>
2. Terentjev E.M. // *Macromolecules*. 2025. V. 58. № 6. P. 2792–2806.
3. Phillips A.T., Hoang J.D., White T.J. // *Soft Matter*. 2025. V. 21. P. 2160–2169. <https://doi.org/10.1039/D5SM00059A>
4. Шибает В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И. // ВМС. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205–2234.
5. Global Industry Analysts, Inc. Liquid Crystalline Polymers (LCP) – Global Strategic Business Report. 2025. ID:6098746. 384 p. Available from: <https://www.researchandmarkets.com/reports/6098746/liquid-crystalline-polymers-lcp-global>
6. Donald A.M., Windle A.H., Hanna S. Liquid Crystalline Polymers. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 589 p.
7. Liquid Crystalline Polymers Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Type, By Application, and Regional Forecast, 2022-2029. 2025. ID: FB1106581. 250 p. Available from: <https://www.fortunebusinessinsights.com/liquid-crystalline-polymers-market-106581>
8. Бабичев А.Н., Бабушкина Н.А. Физические величины. Справочник. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. (ред.). М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с. ISBN 5-283-04013-5
9. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука. 1994. С. 214.
10. Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC) Market Size & Shape. 2025. ID:2931 Available from: <https://www.researchnester.com/reports/polymerdispersed-liquid-crystals-pdlcs-market/2931>
11. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ, 2017. С. 142. ISBN 978-5-7017-2785-2
12. Баленко Н.В., Павлов С.Н., Шибает В.П. // Оптический Журнал. 2025. Т. 92. № 3. С. 104–113. <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2025-92-03-104-113>
13. Balenko N., Shibaev V., Bobrovsky A. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 401. 124637. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124637>

14. Bobrovsky A., Shibaev V., Bezborodov V., Mikhalyonok S., Arol A., Cigl M., Hamplová V., Bubnov A. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 400. 124560.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124560>
15. Balenko N., Shibaev V., Bobrovsky A. // *Polymer*. 2023. V. 281. 126119.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126119>
16. Zhang W., Nan Y., Wu Z., Shen Y., Luo D. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 14. P. 4330.
<https://doi.org/10.3390/molecules27144330>
17. De Kastro L.D.C., Lub J., Oviveira O.N., Schenning A.P.H.J. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2025. V. 64. № 1. e202413559.
<https://doi.org/10.1002/anie.202413559>
18. Bai Y., Brassart L. // *J. Mech. Phys. Solids*. 2025. V. 197. 106070.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2025.106070>
19. Schlafmann K.R., Alahmed M.S., Pearl H.M., White T.J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. № 18. P. 23780–23787.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c18367>
20. Zhang X., Zeng S., Hu Z., Liang X., Sun Q., Huang J., Zu G. // *ACS Materials Lett.* 2022. V. 4. № 12. P. 2459–2468.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00798>
21. Zhang X., Yang Y., Xue P., Valenzuela C., Chen Y., Yang X., Wang L., Feng W. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 42. e202211030.
<https://doi.org/10.1002/anie.202211030>
22. Li T., Liu F., Yang X., Hao S., Cheng Y., Li S., Zhu H., Song H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 25. P. 29261–29272.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c06662>

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

TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC RESEARCH AND THE MARKET IN THE FIELD OF LIQUID CRYSTALLINE (LC) POLYMERS AND LC COMPOSITES. REVIEW ARTICLE

Corresponding Member of the RAS V. P. Shibaev^a, S. N. Pavlov^a, N. V. Balenko^{a, #}

^a*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com*

This article is a mini-review dedicated to liquid crystal polymers including our new experimental data on cholesteric liquid crystal composites. Liquid crystal polymers with mesogenic groups in the main chains (main-chain polymers) based on aromatic polyesters are used as super-strong heat-resistant structural materials in the automotive, aviation, and space industries. Liquid crystal polymers with mesogenic groups in the side chains (side-chain or comb-shaped polymers) are used as functional materials in optics and microelectronics for information recording and developing selective and reflective optical filters. The review presents new data from the last few years on cholesteric liquid crystal composites containing dispersions of cholesteric droplets in polyvinyl alcohol and polyurethane polymer matrices. The possibility of controlling optical properties and color of the studied liquid crystal composite films under the action of ultraviolet irradiation and mechanical deformation is demonstrated. Model diagrams are presented demonstrating changes in the spectral range of color images, as well as the possibility of recording hidden (latent) information with its subsequent visualization (verification) by mechanical deformation of liquid crystal composite films. These films can be used to protect packaging of pharmaceutical and alcoholic products from counterfeiting and falsification, as well as to protect securities and documents.

Keywords: liquid crystals, LC polymers, composite materials, cholesteric mesophase, polymers

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ 1-БРОМОНАФТАЛИН– β-ЦИКЛОДЕКСТРИН–ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2025 г. Д. Е. Махров^{1,2}, Д. С. Ионов^{1,*}, И. В. Ионов¹, академик РАН М. В. Алфимов^{1,2}

Поступила 29.04.2025 г.

После доработки 27.06.2025 г.

Принято к публикации 17.07.2025 г.

Проведены исследования спектров и кинетики затухания фосфоресценции тройных комплексов 1-хлорнафталина и 1-бромнафталина с β-циклодекстрином и циклогексаном при комнатной температуре. Времена жизни фосфоресценции тройных комплексов, измеренные при комнатной температуре в отсутствие кислорода, составили 214 и 10 мс для 1-хлорнафталина и 1-бромнафталина соответственно. Для комплексов 1-бромнафталина показана возможность прямого возбуждения триплетных состояний в результате синглет-триплетного поглощения.

Ключевые слова: фосфоресценция, синглет-триплетное поглощение, 1-бромнафталин, 1-хлорнафталин, комплексы включения, β-циклодекстрин

DOI: 10.7868/S3034511125040058

ВВЕДЕНИЕ

Возбужденные триплетные состояния играют ключевую роль в современных органических материалах, используемых в оптоэлектронных устройствах [1, 2] и сцинтилляторах [3, 4]. Особый интерес представляют системы, в которых долгоживущие триплетные состояния могут быть эффективно преобразованы в излучение [5–15]. В последние годы разработка новых органических оптических материалов в значительной степени ориентирована на создание систем, способных к замедленной флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) [16–19].

Особым классом являются ап-конверсионные системы (*up-conversion systems*). В их основе лежит процесс триплет-триплетной аннигиляции. В такой системе энергия кванта излучаемого света выше энергии кванта поглощенного света (антистоксовая люминесценция) [20]. Ап-конверсионные системы этого типа включают две основные

составляющие. Первая — молекула-сенситизатор, которая эффективно поглощает свет и обладает высоким квантовым выходом триплетных состояний. Вторая — молекула-аннигилятор, в которой триплетные состояния образуются за счет процесса безызлучательного переноса энергии от молекулы-сенситизатора и могут эффективно аннигилировать с образованием возбужденного синглетного состояния.

Основные требования к молекуле-сенситизатору включают высокую эффективность поглощения, высокий квантовый выход триплетных состояний, малую синглет-триплетную щель и оптическую прозрачность в области флуоресценции аннигилятора. Одними из наиболее широко используемых сенситизаторов являются комплексы порфиринов Pt^{2+} и Pd^{2+} , а также структурно близкие к ним фталоцианины и другие комплексы переходных металлов. Например, рекордные значения разности между длиной волны возбуждения и излучения были достигнуты на комплексах Os^{2+} , в которых наблюдается прямое синглет-триплетное поглощение [21]. Использование прямого возбуждения триплетных состояний позволяет избежать потерь энергии, возникающих вследствие наличия синглет-триплетного расщепления, и понизить за счет этого энергию кванта возбуждающего излучения, необходимую

¹НИЦ “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, отделение Центр Фотохимии, 119421 Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (государственный университет), 141707 Долгопрудный, Россия

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

для получения молекулы в возбужденном триплетном состоянии.

Известно, что многие органические молекулы, в частности содержащие тяжелые атомы галогенов [22–24], обладают синглет-триплетным поглощением, что потенциально делает возможным использование их в качестве сенситизаторов в видимой области спектра. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению данного явления [25, 26]. Перспективными в этой области могут быть супрамолекулярные комплексы включения циклодекстрина с аренами, обладающие фосфоресценцией при комнатной температуре [27]. Одними из наиболее изученных комплексов такого рода являются комплексы на основе производных нафталина. Нафталин представляет собой компактную ароматическую систему с хорошо изученными фотофизическими свойствами и достаточно высокой квантовой эффективностью фосфоресценции в твердых супрамолекулярных матрицах, например, в β -циклодекстрине [28]. При встраивании молекулы “гостя” (ароматического углеводорода) в гидрофобную полость “хозяина” (циклодекстрина) происходит образование комплекса, что приводит к изменению фотофизических свойств молекулы “гостя”: может наблюдаться изменение квантового выхода, сдвиг спектральных линий и/или изменение формы спектров, появление долгоживущей флуоресценции, фосфоресценции при комнатной температуре и др. [28–31]. Размер полости молекулы циклодекстрина зависит от числа глюкопиранозных звеньев, что позволяет подобрать оптимальную молекулу “хозяина” для различных “гостей” [32]. Задавая состав комплексов, можно управлять их чувствительностью к кислороду [33, 34], изменять спектральный состав люминесценции [35] и сенситизировать возбуждение фосфоресценции за счет триплет-триплетного переноса энергии [36, 37]. Для супрамолекулярных комплексов такого типа наблюдается замедленная флуоресценция в результате триплет-триплетной аннигиляции [38], что указывает на возможность создания ап-конверсионных систем.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности возбуждения ФКТ тройных комплексов галогенпроизводных нафталина с β -циклодекстрином и циклогексаном за счет синглет-триплетного поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе были использованы соединения: β -циклодекстрин (β -CD) (98%; ООО “Кемикал

Лайн”, Россия), 1-хлорнафталин (NaphCl) (96%; Maclin, Китай), 1-бромнафталин (NaphBr) (98%; ООО “Кемикал Лайн”, Россия) и циклогексан (CyH) (99.7%; Scharlab, Испания). 1-Бромнафталин предварительно перегоняли под вакуумом; остальные соединения использовали без предварительной очистки. Суспензии, содержащие тройные комплексы NaphCl- β -CD-CyH и NaphBr- β -CD-CyH, получали добавлением 43 мкл раствора нафталина в циклогексане с концентрацией 30 мМ к 10 мл раствора β -CD в воде (8 мМ), чтобы молярное соотношение Naph : β -CD в получаемых образцах составляло 1 : 100, а молярное соотношение β -CD : CyH при этом составляло 1 : 3. Для приготовления водного раствора β -CD использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм см (25°C). Приготовленные суспензии, содержащие тройные комплексы NaphCl- β -CD-CyH и NaphBr- β -CD-CyH, выдерживали при комнатной температуре в герметичных емкостях не менее 4 ч.

Микрофотографии суспензий получали с помощью люминесцентного микроскопа IX81 (Olympus, Япония) и цифровой CCD-матричной камеры C7780 (Hamamatsu, Япония). Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Zolix OmniFluo-900 (Китай). При измерении спектров люминесценции после выходной щели монохроматора возбуждения был установлен фильтр УФС-5 (толщина 3 мм), перед входной щелью монохроматора детектора – фильтр HOYA UV30 (оптическая плотность в диапазоне 200–290 нм более 5, в диапазоне 320–700 нм – менее 0.2). При регистрации спектров возбуждения люминесценции перед входной щелью монохроматора детектора был установлен фильтр ФОТООПТИК LL-t 510 (оптическая плотность в диапазоне 200–495 нм более 5, в диапазоне 520–650 нм – менее 0.2).

Спектры возбуждения фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH в диапазоне 400–500 нм дополнительно записывали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США) в режиме фосфоресценции. При этом прибор регистрировал спектр люминесценции, наблюдаемый при возбуждении импульсной ксеноновой лампой с длительностью вспышки 100 мкс. Детектор прибора включался с задержкой 200 мкс после вспышки и интегрировал люминесценцию 10 мс. Измерения проводились с периодом 30 мс в течение 30 с в каждой точке. Использование такой схемы измерения позволяет кинетически отделить сигнал фосфоресценции от

рассеянного света и быстрой люминесценции. Для минимизации попадания на детектор рассеянного света источника перед входной щелью монохроматора детектора был установлен фильтр ФОТООПТИК LL-t 540 (оптическая плотность в диапазоне 200–520 нм более 5, в диапазоне 550–650 нм – менее 0.2). Для исключения возможности возбуждения высшими порядками дифракции и минимизации влияния рассеянного света, проходящего через монохроматор источника, перед образцом был установлен фильтр ФОТООПТИК SS-t 500 (оптическая плотность в диапазонах 200–330 и 520–600 нм более 5, в диапазоне 400–490 нм – менее 0.2). Дополнительно был включен встроенный фильтр монохроматора возбуждения прибора, пропускающий свет в диапазоне 335–620 нм. Полученные спектры возбуждения люминесценции были скорректированы с учетом спектров пропускания используемых фильтров.

Измерения кинетики затухания люминесценции проводили с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Перед входной щелью монохроматора ФЭУ спектрофлуориметра устанавливали светофильтр ФОТООПТИК LL-t 450 (оптическая плотность в диапазоне 200–430 нм более 5, в диапазоне 460–700 нм менее 0.2). Для возбуждения люминесценции образцов на длине волны 275 нм использовался светодиод PLS-270, а на длине волны 441 нм – лазерная головка LDH-P-C-440. Возбуждающий импульс имел прямоугольную форму с шириной 200 мс в случае 1-хлорнафталина и 6.2 мс в случае 1-бромнафталина. При использовании лазера перед образцом устанавливался светофильтр ФОТООПТИК SS-t 450 (оптическая плотность в диапазоне 460–700 нм более 5, в диапазоне 400–440 нм менее 0.2) и светофильтр Zeiss T* UV (оптическая плотность в диапазоне 200–390 нм более 4, в диапазоне 410–700 нм менее 0.2). Используемая комбинация светофильтров пропускала свет в диапазоне 400–450 нм. Для измерения зависимости кинетики фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света использован светодиодный модуль TiaoChongYi (Китай) мощностью 1 Вт с длиной волны 275 нм, цикл включения–выключения которого был синхронизирован с циклом измерения спектрофлуориметра. Время включения и выключения светодиода составляло менее 40 мкс. Интенсивность возбуждающего света регулировали изменением напряжения тока, подаваемого на светодиод. Максимальная интенсивность возбуждающего света (I_0) на образце составляла 0.9 Вт мм⁻². Совместно

со светодиодом использовали фильтр УФС-5. Фитинг полученных кинетик фосфоресценции осуществлялся в программе EasyTau3 (PicoQuant, Германия). Для выбора подходящего количества экспоненциальных членов ориентировались на однородность распределения невязок и автокорреляционной функции, а также на значение χ^2 , которое, согласно рекомендациям IUPAC [39], должно находиться в диапазоне 0.8–1.3.

Измерения спектров и кинетик люминесценции тройных комплексов на основе NaphCl и NaphBr проводили в миллиметровой кварцевой кювете, расположенной под углом 40°–45° к возбуждающему лучу. Удаление кислорода осуществлялось барботированием аргона через кювету в течение 10 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При добавлении раствора галогенпроизводного нафталина в циклогексане к водному раствору β -циклодекстрина происходит выпадение кристаллического осадка. Осадок представляет собой кристаллогидраты, в которых люминофоры NaphBr или NaphCl включены в кристаллическую матрицу β -CD–CuH, образуя тройные комплексы NaphBr– β -CD–CuH и NaphCl– β -CD–CuH соответственно [28, 40, 41]. При центрифугировании дисперсий в супернатанте галогенпроизводные нафталина не удается обнаружить спектрофотометрически или спектрофлуориметрически. На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии суспензий, содержащих тройные комплексы на основе NaphCl и NaphBr, и их люминесценция при возбуждении 275 нм. Здесь и далее обозначение λ_{ex} – длина волны возбуждающего света, λ_{em} – длина волны регистрации сигнала. Средний размер микрокристаллов в суспензиях составляет 10–20 мкм. В спектрах люминесценции комплексов, приведенных на рис. 3а, в области 300–400 нм наблюдается флуоресценция, в области 450–750 нм – фосфоресценция комплексов. Спектры фосфоресценции NaphBr– β -CD–CuH совпадают с результатами, полученными для данной системы ранее [40, 41]. Спектры возбуждения фосфоресценции, измеренные на длине волны 530 нм, приведены на рис. 3б. На вставке рис. 3б приведены спектры возбуждения в диапазоне 370–500 нм. Для NaphBr– β -CD–CuH наблюдается спектр возбуждения, коррелирующий со спектрами синглет-триплетного поглощения галогенпроизводных нафталина [22–24].

Кинетики затухания фосфоресценции на длине волны 525 нм при возбуждении на длине волны 275 нм приведены на рис. 4.

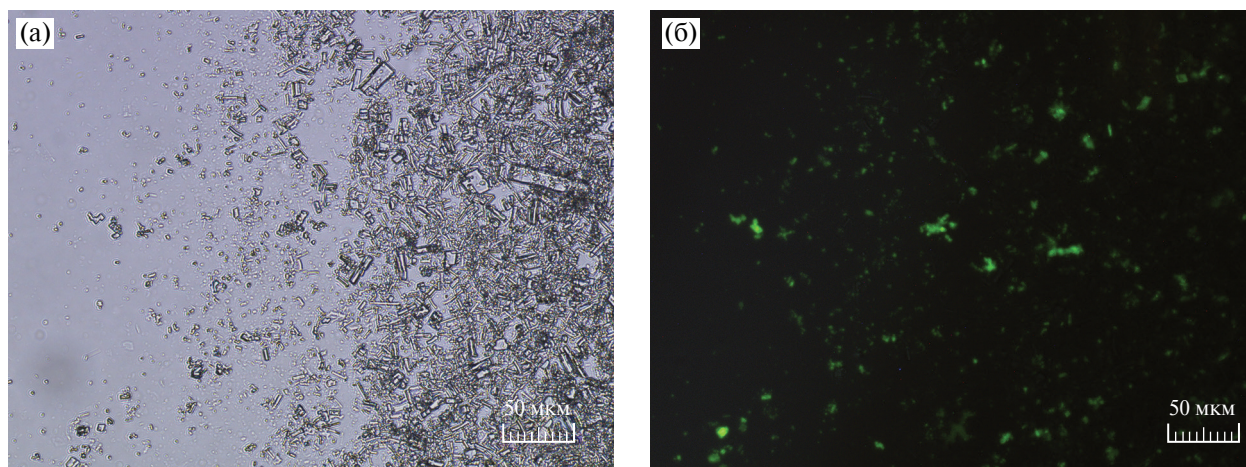


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов тройных комплексов NaphCl-β-CD-CyH (а) и их люминесценция ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ нм}$) (б).

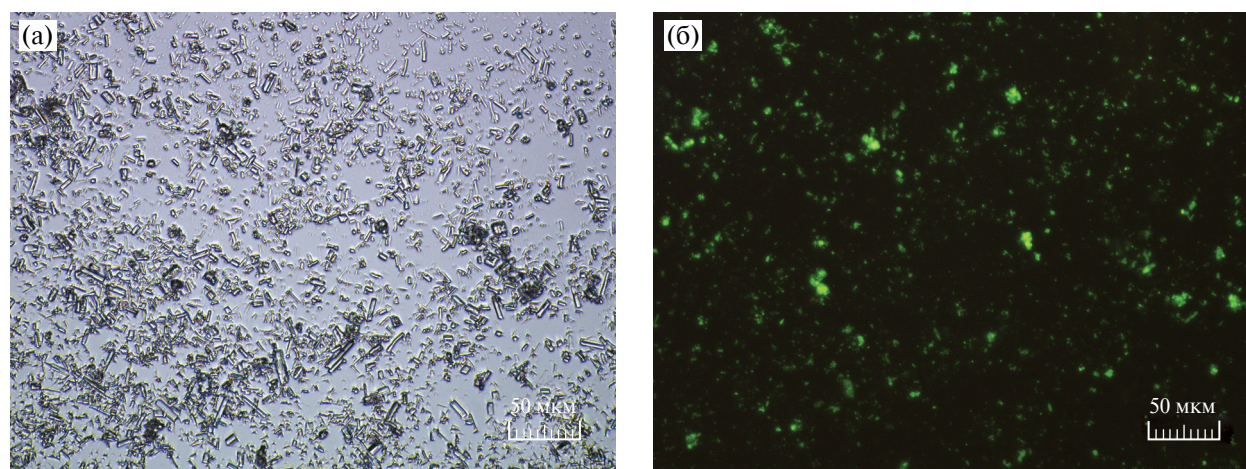


Рис. 2. Микрофотографии кристаллов тройных комплексов NaphCl-β-CD-CyH (а) и их люминесценция ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ нм}$) (б).

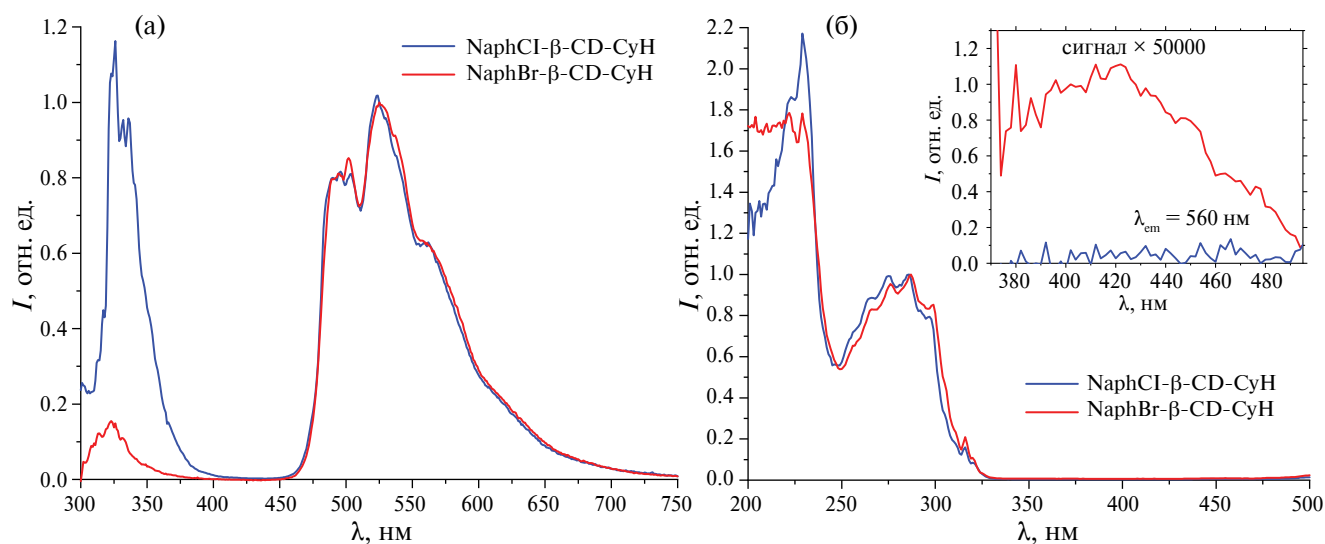


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ нм}$) (а) и возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ нм}$) (б) суспензий, содержащих тройные комплексы галогенпроизводных нафталина с β-циклодекстрином и циклогексаном.

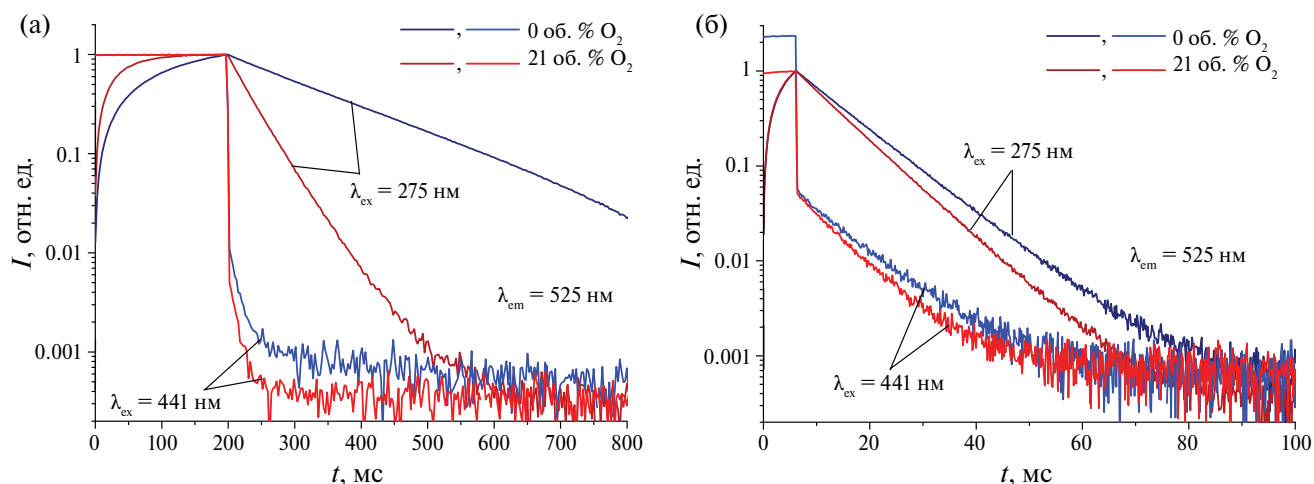


Рис. 4. Кинетики затухания флуоресценции NaphCl-β-CD-CyH (а) и NaphBr-β-CD-CyH (б) при длинах волн возбуждения 275 и 441 нм в отсутствие кислорода и воздушнонасыщенных суспензиях.

В присутствии кислорода для обоих образцов наблюдается моноэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции. Время жизни флуоресценции суспензий на воздухе составляет 41 мс для NaphCl-β-CD-CyH и 8 мс для образцов NaphBr-β-CD-CyH. При удалении кислорода кинетика затухания флуоресценции для NaphCl описывается одной экспонентой со временем 214 мс. Для NaphBr-β-CD-CyH при моноэкспоненциальном фитинге кинетики затухания флуоресценции в отсутствие кислорода значение времени жизни составило 9.88 мс при $\chi^2 = 1.6$. Данное значение χ^2 не удовлетворяет критерию IUPAC [39], поэтому была использована модель с двумя экспонентами. В этом случае значение χ^2 составило 1.1. Таким образом, кинетика затухания флуоресценции комплексов NaphBr-β-CD-CyH в отсутствие кислорода описывается двумя экспоненциальными членами с временами жизни 10 и 5 мс. Характерное время второго экспоненциального члена в два раза меньше времени первого. Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемая кинетика может быть связана с процессом триплет-триплетной аннигиляции [42].

Для проверки этой гипотезы была изучена зависимость формы кинетики затухания флуоресценции от интенсивности возбуждающего света (рис. 5) [38]. Соответствующие результаты фитинга представлены в табл. 1. Найдено, что кинетические кривые затухания флуоресценции, полученные при различных интенсивностях возбуждающего света, описываются двухэкспоненциальной моделью с временами жизни 10 и 5 мс. Вклад экспоненциального члена с временем жизни 5 мс не зависит от интенсивности

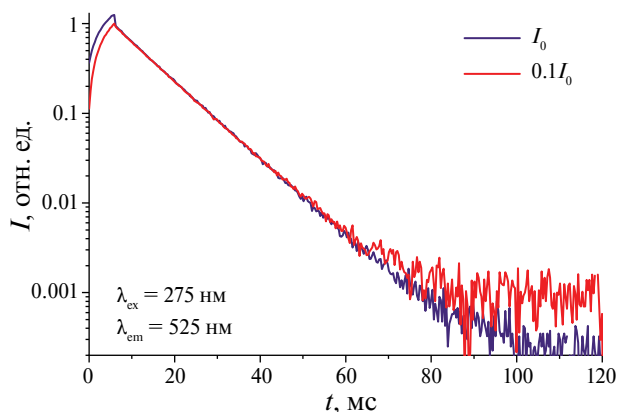


Рис. 5. Кинетики затухания флуоресценции NaphBr-β-CD-CyH при длине волны возбуждения 275 нм, измеренные при интенсивности возбуждающего света I_0 и $0.1I_0$ в отсутствие кислорода.

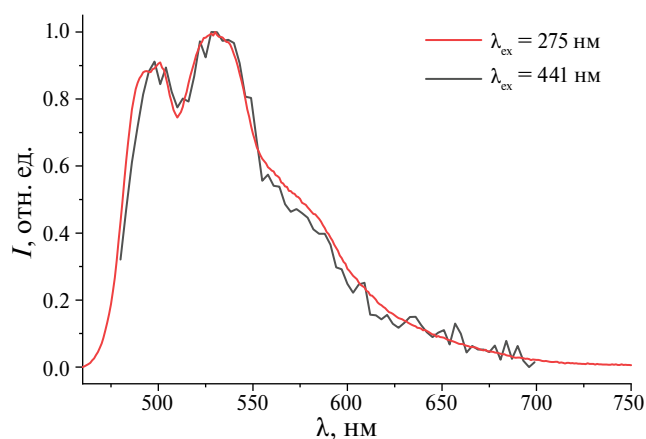
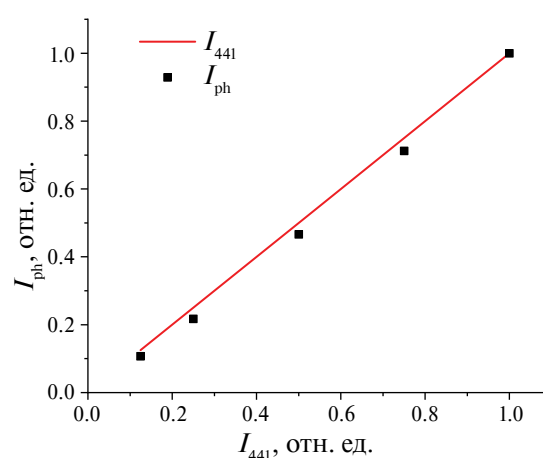
возбуждающего света, что не подтверждает предположение о наличии процесса Т-Т-аннигиляции. Наличие постоянной составляющей с вкладом около 5% может быть связано с гетерогенностью окружения нафталина в супрамолекулярной матрице β-CD-CyH [38] или невозможностью полностью удалить кислород из внутреннего объема кристаллов [43, 44].

На рис. 4а приведена кинетика затухания флуоресценции образцов на длине волны 525 нм при возбуждении лазером 441 нм. В этом случае для образцов NaphCl-β-CD-CyH наблюдается только короткая, по сравнению с временем жизни флуоресценции образцов, компонента, связанная, по-видимому, с рассеянным светом лазера. Кинетика не зависит от присутствия кислорода.

Таблица 1. Результаты моно- и биэкспоненциальной обработки кривых затухания фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH в отсутствие кислорода при длине волны возбуждения 275 нм

Интенсивность возбуждающего света	Моноэкспоненциальная модель		Биэкспоненциальная модель				
	τ , ^b мс	χ^2	τ_1 , ^c мс	τ_2 , ^d мс	A_1 , ^e %	A_2 , ^f %	χ^2
I_0^a	9.92	1.60	10.04	4.92	94.7	5.3	1.28
$0.75I_0$		1.35			94.2	5.8	1.11
$0.5I_0$		1.24			95.0	5.0	1.08
$0.375I_0$		1.32			95.1	4.9	1.10
$0.175I_0$		1.43			94.8	5.2	1.25
$0.1I_0$		1.22			95.2	4.8	1.12

^a Максимальная интенсивность источника. ^b Время жизни фосфоресценции, полученное при аппроксимации моноэкспоненциальной моделью. ^{c, d, e, f} Времена жизни (τ) фосфоресценции и соответствующие вклады по амплитуде (A), полученные при аппроксимации моделью с двумя экспонентами.


Рис. 6. Сравнение спектра долгоживущей компоненты люминесценции NaphBr- β -CD-CyH, измеренного при возбуждении лазером 441 нм, и спектра фосфоресценции, измеренного при возбуждении светодиодом 275 нм.

Рис. 7. Зависимость интенсивности фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH от интенсивности возбуждающего света лазера на длине волны 441 нм в присутствии кислорода.

Для образца NaphBr- β -CD-CyH, наряду с быстрой компонентой, наблюдается медленная кинетика в миллисекундном диапазоне с характерным временем 8 мс, соответствующим кинетике, измеренной при возбуждении 275 нм. Кинетика описывается одной экспонентой. При удалении кислорода время жизни медленной компоненты кинетики, полученной при возбуждении на 441 нм, увеличивается с 8 до 10 мс, как и для фосфоресценции NaphBr- β -CD-CyH, измеренной при возбуждении на 275 нм (рис. 46).

При возбуждении лазером (441 нм) были измерены кинетики затухания люминесценции NaphBr- β -CD-CyH в зависимости от длины волны (время-разрешенный спектр люминесценции). Спектр, соответствующий медленной кинетике в миллисекундном диапазоне, полученный

из измеренных данных, совпадает со спектром фосфоресценции, измеренным при возбуждении на длине волны 275 нм (рис. 6). Эти факты свидетельствуют о том, что при облучении 441 нм в образцах NaphBr- β -CD-CyH наблюдается образование возбужденных триплетных состояний, что может происходить либо путем прямого синглет-триплетного поглощения, либо через нелинейный многофотонный процесс.

Для проверки возможности многофотонного возбуждения наблюдаемой фосфоресценции в случае NaphBr- β -CD-CyH была измерена зависимость интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего излучения. Интенсивность, соответствующая медленной кинетике, линейно зависит от интенсивности возбуждающего света (рис. 7).

Линейная зависимость однозначно указывает на однофотонный характер процесса возбуждения фосфоресценции по механизму синглет-триплетного поглощения. Отсутствие прямого заселения триплетного уровня в случае NaphCl может быть связано со значительно меньшей интенсивностью полосы синглет-триплетного поглощения [23, 24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована фосфоресценция при комнатной температуре тройных комплексов NaphCl- β -CD-CuH и NaphBr- β -CD-CuH. Получены спектры люминесценции и возбуждения фосфоресценции, а также измерены и проанализированы кинетики затухания фосфоресценции. Для комплексов NaphBr- β -CD-CuH показана возможность возбуждения фосфоресценции комплексов NaphBr- β -CD-CuH лазером с длиной волны 441 нм. Линейная зависимость интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света свидетельствует о прямом возбуждении триплетных состояний комплексов NaphBr- β -CD-CuH в результате синглет-триплетного поглощения. Полученные результаты показывают потенциальную возможность использования комплексов данного типа для создания ап-конверсионных систем.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Измерение времен жизни флуоресценции выполнено с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” НИЦ “Курчатовский институт” в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа по получению комплексов и изучению оптических свойств была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 24-13-00443).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Organic photovoltaics. Brabec C., Scherf U., Dyakonov V. (eds.). Germany, Wiley-VCH, 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527656912>
- Organic semiconductors for optoelectronics. Naito H. (ed.). Wiley, 2021. <https://doi.org/10.1002/9781119146131>
- Birks J.B. The theory and practice of scintillation counting. Elsevier, 1964. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
- Organic scintillators and scintillation counting. Horrocks D.L., Peng C.-T. (eds.). Elsevier, 1971. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-356250-0.X5001-5>
- Zhou W.-L., Lin W., Liu Q., Chen Y., Liu Y. // Chem. Sci. 2022. V. 13. № 27. P. 7976–7989. <https://doi.org/10.1039/d2sc01770a>
- Zhang Y., Li H., Yang M., Dai W., Shi J., Tong B., Cai Z., Wang Z., Dong Y., Yu X. // Chem. Commun. 2023. V. 59. № 36. P. 5329–5342. <https://doi.org/10.1039/d3cc00923h>
- Lei Y., Dai W., Li G., Zhang Y., Huang X., Cai Z., Dong Y. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. V. 14. № 7. P. 1794–1807. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03914>
- Sun H., Zhu L. // Aggregate. 2023. V. 4. № 1. e253. <https://doi.org/10.1002/agt2.253>
- Ma X.K., Liu Y. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 17. P. 3403–3414. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00336>
- Zhao W., He Z., Tang B.Z. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 12. P. 869–885. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0223-z>
- Shi H., Yao W., Ye W., Ma H., Huang W., An Z. // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. № 23. P. 3445–3459. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00514>
- Gao R., Kodaimati M.S., Yan D. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 9. P. 5564–5589. <https://doi.org/10.1039/d0cs01463j>
- Wu Z., Choi H., Hudson Z.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 32. e202301186. <https://doi.org/10.1002/anie.202301186>
- Hirata S. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. № 17. 1700116. <https://doi.org/10.1002/adom.201700116>
- Datta S., Xu J. // ACS Appl. Bio Mater. 2023. V. 6. № 11. P. 4572–4585. <https://doi.org/10.1021/acsabm.3c00677>
- Zhao M., Wan P., Shi J., Ji L. // J. Mater. Chem. C. 2025. V. 13. № 11. P. 5424–5438. <https://doi.org/10.1039/D4TC04139A>
- Zhang H., Tan Y., Gong S. // Chem. A Eur. J. 2025. V. 31. № 18. e202404452. <https://doi.org/10.1002/chem.202404452>
- Dos Santos J.M., Hall D., Basumatary B., Bryden M., Chen D., Choudhary P., Comerford T., Crovini E., Danos A., De J. // Chem. Rev. 2024. V. 124. № 24. P. 13736–14110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00755>
- Thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes (TADF-OLEDs). Duan L. (ed.). Elsevier, 2022. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-00250-6>
- Gray V., Moth-Poulsen K., Albinsson B., Abrahamsson M. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 362. P. 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.011>
- Sasaki Y., Amemori S., Yanai N., Kimizuka N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021. V. 94. № 6. P. 1760–1768. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210114>
- Marchetti A.P., Kearns D.R. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 4. P. 768–777. <https://doi.org/10.1021/ja00980a007>
- Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. (пер. с англ.). М.: Мир, 1972, 448 с.

24. McClure D.S., Blake N.W., Hanst P.L. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 2. P. 255–258.
<https://doi.org/10.1063/1.1740046>
25. Yuan J., Chen R., Tang X., Tao Y., Xu S., Jin L., Chen C., Zhou X., Zheng C., Huang W. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 19. P. 5031–5038.
<https://doi.org/10.1039/C8SC05198D>
26. Alexander E., Chavez J., Ceresa L., Seung M., Pham D., Gryczynski Z., Gryczynski I. // Dyes Pigments. 2023. V. 217. P. 111389.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111389>
27. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Вершинникова Т.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 869–876.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1024404526893>
28. Avakyan V.G., Nazarov V.B., Alifimov M.V. Luminescence of naphthalene in self-assembled inclusion complexes with cyclodextrins. In: Naphthalene: structure, properties and applications. Antsyforov G.I., Ivanski A.F. (eds.). Nova Science Publishers Inc, New York, 2012. pp. 127–153.
29. Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. // Письма в ЖЭТФ. 1997. V. 65. № 7. P. 507–510.
<https://doi.org/10.1134/1.567393>
30. Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 8. С. 1450–1452.
<https://doi.org/10.1007/BF02505671>
31. Лившиц В.А., Назаров В.Б., Ионова И.В., Авакян В.Г., Дзиковский Б.Г., Громов С.П., Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 27–42.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011060085>
32. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В., Рудяк В.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 3. С. 662–664.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0098-2>
33. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Rudyak V.Y., Alifimov M.V., Vershinnikova T.G. // J. Lumin. 2011. V. 131. № 9. P. 1932–1938.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.02.004>
34. Махров Д.Е., Ионов Д.С., Ионова И.В., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2025. Т. 59. № 1. С. 18–25.
<https://doi.org/10.31857/S0023119325010036>
35. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 10. С. 1716–1723.
<https://doi.org/10.1007/BF02496337>
36. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alifimov M.V. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116909.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116909>
37. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 100–105.
<https://doi.org/10.1134/S0023119319020116>
38. Ионов Д.С., Ионова И.В., Мазалов М.А., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 2. С. 91–99.
<https://doi.org/10.31857/S0023119323010060>
39. Eaton D.F. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. № 8. P. 1631–1648.
<https://doi.org/10.1351/pac199062081631>
40. Zhu Y.-X., Peng J.-H., Zhang Y. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 583. № 2. P. 364–369.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.055>
41. Xie J.W., Xu J.O., Chen G.Z., Liu C.S. // Sci. China B. Chem. 1996. V. 39. № 4. P. 416–424.
42. Паркер С.А. Фотолуминесценция растворов. Москва: Мир, 1972. 507 с.
43. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3. С. 195–205.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321020091>
44. Avakyan V.G., Titov S.V., Nazarov V.B., Alifimov M.V. // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118581.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118581>

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

SINGLET-TRIPLET EXCITATION OF ROOM-TEMPERATURE PHOSPHORESCENCE OF 1-BROMONAPHTHALENE– β -CYCLODEXTRIN–CYCLOHEXANE TERNARY COMPLEXES

D. E. Makhrov^{a,b}, D. S. Ionov^{a,#}, I. V. Ionova^a, Academician of the RAS M. V. Alifimov^{a,b}

^a*Photochemistry Center, Crystallography and Photonics Complex, NRC Kurchatov Institute,
119421 Moscow, Russian Federation*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, 141707 Dolgoprudny, Russian Federation*

[#]*E-mail: dmitriy.ionov@gmail.com*

The spectra and kinetics of room-temperature phosphorescence of ternary complexes of 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene with β -cyclodextrin and cyclohexane were studied. The lifetimes of phosphorescence of ternary complexes measured at room temperature in the absence of oxygen were 214 and 10 ms for 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene, respectively. Triplet-triplet annihilation was detected for 1-bromonaphthalene complexes and the possibility of direct excitation of triplet states as a result of singlet-triplet absorption was shown.

Keywords: phosphorescence, singlet-triplet absorption, triplet-triplet annihilation, 1-bromonaphthalene, 1-chloronaphthalene, inclusion complexes, β -cyclodextrin

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ РАЗМЕРНО-СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

© 2025 г. А. С. Шумилкин^{1,2}, О. И. Верная^{1,2}, Т. И. Шабатина^{1,2,*}, А. В. Шабатин³,
Е. А. Овченков⁴, Д. А. Панкратов^{1,5}, М. Я. Мельников¹

Поступило 02.05.2025 г.
После доработки 01.07.2025 г.
Принято к публикации 02.07.2025 г.

Криохимические подходы использованы для получения наночастиц магнитных оксидов железа различного состава и морфологии. Криохимическое соосаждение солей железа(II) и (III) раствором аммиака в интервале температур от -30 до -50°C приводит к формированию однодоменных суперпарамагнитных наночастиц магнетита со средним размером 6 ± 2 нм, что ниже среднего размера частиц (20 ± 2 нм), получаемых методом классического соосаждения. Однако криохимическое соосаждение приводит к образованию примеси гётита. Однодоменные суперпарамагнитные наночастицы магнетита со средним диаметром 10 ± 2 нм без примеси гётита могут быть получены криохимическим осаждением сульфата железа(II) аммиаком на воздухе. Термическое разложение криомодифицированных солей железа позволяет получить наночастицы магнетита размером 40–300 нм в случае ацетилацетоната железа(III) и формиата железа(III), а также микронные частицы магнетита и гётита сложной формы в случае аммоний цитрата железа(III) и глюконата железа(II).

Ключевые слова: криохимический синтез, однодоменные магнитные наночастицы, магнетит, магнетит, соли железа, криоосаждение

DOI: 10.7868/S3034511125040062

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы магнетита и маггемита, благодаря большой удельной поверхности, легкости ее модификации, низкой стоимости, низкой токсичности, высокой биосовместимости, возможности управления физико-химическими свойствами в зависимости от размера и морфологии, являются объектами интенсивных исследований и перспективны для применения в различных

областях человеческой деятельности. Эти частицы часто используют в системах записи и хранения информации [1, 2], газовых сенсорах [3], в качестве катализаторов различных процессов [4–7]. Включение соединений железа в состав высокотемпературных сверхпроводников позволяет увеличить критический ток за счет усиления пиннинга [8, 9]. Особый интерес представляют суперпарамагнитные наночастицы магнетита и маггемита с размером менее одного магнитного домена (15 нм для магнетита [10] и 20 нм для маггемита [11]). Такие частицы не обладают остаточной намагниченностью и не склонны к агрегации в отсутствие внешних магнитных полей. На основе этих частиц в настоящее время активно разрабатываются методы магнитной сепарации веществ, клеток, выделения частиц микропластика из сточных вод [12–14]. Однодоменные суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа рассматриваются как перспективные агенты при разработке методов ранней диагностики заболеваний в магнитной томографии и методов терапии в магнитной гипертермии, как носители и магнитные

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234 Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119234 Москва, Россия

⁵Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

*E-mail: tatyanaashabatina@yandex.ru

векторы в системах направленной доставки лекарственных [13, 15].

Многочисленные области применения наночастиц магнетита и маггемита, а также необходимость установления взаимосвязей физико-химических свойств с их размером и структурой делают актуальными поиск и разработку методов синтеза частиц различного размерного диапазона. Для получения наноразмерных порошков магнетита и маггемита с необходимыми параметрами в настоящее время используют и оптимизируют различные химические и физические методы: соосаждение [16], золь-гель [16], сольвотермальный [17], гидротермальный [18], измельчение в шаровых мельницах [19], лазерная абляция [20]. Магнитотактические бактерии синтезируют наночастицы магнетита размером от 20 до 45 нм за счет биоминерализации [21]. Указанные методы позволяют получать наночастицы оксидов железа с различными размерно-структурными параметрами, однако они имеют ряд недостатков: использование токсичных химических реагентов и высокая трудоемкость.

Целью настоящей работы является разработка криохимических методов получения одномонодисперсных суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа, установление их морфологии, состава и исследование их магнитных и спектральных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилацетонат железа(III) — $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (97%; Sigma-Aldrich 14024-18-1), формиат железа(III) — $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ (>98%; Химкрафт, Россия), глюконат железа(II) — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ (99.7%; MSDS, Китай, CAS: 22830-45-1), аммоний цитрат железа(III) — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ (>98%; MSDS, Китай, CAS: 1185-57-5), гексагидрат хлорида железа(III) — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ; Русхим, Россия), гептагидрат сульфата железа(II) — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ; Ленреактив, Россия), 25%-ый водный раствор аммиака (ХЧ; Сигма Тек, Россия) и ледяную уксусную кислоту (ХЧ; Русхим, Россия) использовали без предварительной очистки.

Криомодификацию солей проводили следующим образом: готовили водные растворы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ и $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ концентрацией 1 мас. %. В случае $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ концентрация солей составляла 0.2–0.5 мас. %, а растворителем служил водный раствор уксусной кислоты (рН 3–5). Растворы переводили в криогранулы распылением в жидкий азот через пневматическую форсунку ($p = 0.4$ атм).

Криогранулы обезвоживали в лиофильной сушке Advantage Wizard 2:0 (VirTis, США) в течение 24 ч (температура конденсатора от -50 до -55°C ; температура полки: нагрев от -30 до $+40^\circ\text{C}$; давление $(10-8) \times 10^{-2}$ Торр). Термическое разложение солей после распылительной криогенной сушки проводили в течение 5–40 мин в электропечи марки СОУЛ (ВНИИЭТО, Россия) при температурах разложения солей, определенных по данным термогравиметрического анализа: $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — 300°C , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeNO}_8$ — 365°C , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$ — 480°C .

В случае метода классического соосаждения 5.41 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3.06 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 300 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при перемешивании добавляли насыщенный раствор аммиака по каплям до рН 11. В случае криогенного соосаждения и осаждения водный раствор солей железа(II) и (III) или сульфата железа(II) переводили в криогранулы распылением в жидкий азот через пневматическую форсунку ($p = 0.4$ атм). Затем криогранулы добавляли при перемешивании (150 об. мин $^{-1}$) в 25%-ый водный раствор аммиака, охлажденный до температуры в интервале от -30 до -50°C . Образовавшиеся наночастицы магнетита промывали и декантировали дистиллированной водой не менее 6 раз до нейтрального рН и отрицательной реакции на хлорид (по AgNO_3) и сульфат-ионы (по BaCl_2). Суспензию замораживали жидким азотом и подвергали лиофильной сушке в течение 24 ч.

Термогравиметрический анализ криомодифицированных солей проводили на приборе TG 209 F1 Perseus (NETZSCH, Германия) (5–10 мг, до 400°C , 10 К мин $^{-1}$, Ar, Al-тигель). Микрофотографии получали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB Omega (ZEISS, Germany) при увеличениях $\times 80$ – $\times 500000$ и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 (Япония) на CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ от 5° до 80° . ИК-Фурье спектры порошкообразных образцов снимали на спектрометре Bruker Tensor II (Германия) с приставкой ATR platinum по методике диффузного отражения в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} по 32 скана с разрешением 1 см^{-1} . Мёссбауэровские спектры регистрировали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре MC1104EM (ЗАО “Кордон”,

Ростов-на-Дону, Россия) при $296 \pm 3 \text{ К}$ с $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ в качестве источника γ -излучения. Экспериментальные данные обрабатывали программой SpectRelax 4.1 (МГУ). Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. Магнитные измерения проводили на установке Quantum Design MPMS XL SQUID Magnetometer (США). Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) нанокмполитов определяли на установке тепловой десорбции аргона. Средний размер частиц (a) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{6}{\rho S}, \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, S – удельная площадь поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наночастиц маггемита использовали криогенную распылительную сушку органических солей железа(II) и железа(III) и их последующее термическое разложение на воздухе. Этот процесс протекает с образованием восстановительной атмосферы, состоящей из CO и CO₂, что препятствует образованию гематита, и способствует формированию маггемита со структурой искаженной шпинели [22].

Полосы колебаний функциональных групп и полосы характеристических колебаний в ИК-спектрах образцов на разных стадиях синтеза приведены в табл. 1. Спектры криомодифицированных солей близки к спектрам исходных солей: наблюдается лишь небольшой сдвиг отдельных полос на $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Их появление может быть связано с изменением удельной поверхности образцов от $0.5\text{--}6.0$ до $120\text{--}170 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и ростом числа поверхностных дефектных атомов. Согласно микрофотографиям СЭМ, изменилась морфология образцов: от частиц размером от десятков микрометров к частицам размером менее 1 мкм и ажурным структурам из плоских формирований (рис. 1).

После отжига криомодифицированных солей их ИК-спектры изменяются. В спектре образцов, полученных из ацетилацетоната и формиата железа (III) присутствуют 4 полосы, характерные для колебаний связи Fe–O маггемита (табл. 1). В случаях использования в качестве предшественников аммоний цитрата железа (III) и глюконата железа (II) в ИК-спектрах образцов помимо полос, характерных для маггемита, наблюдаются полосы, характерные для гётита (табл. 1).

Таблица 1. Частоты характеристических колебаний в ИК-спектрах исходных, криомодифицированных солей железа и оксидов железа, полученных термическим разложением криомодифицированных образцов

Соль железа	Структурный фрагмент, тип колебаний, волновое число (см^{-1})					
	Исходная соль		Криомодифицированная соль		Оксид, полученный отжигом криомодифицированной соли	
Глюконат железа(II)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} O–H C–O (спирты)	1590 1404 3285, 650 1034, 1080	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} O–H C–O (спирты)	1591 1403 3284, 650 1032, 1078	Маггемит: Fe–O, ν Гётит: O–H, δ Fe–O, ν	460, 568 890, 796 400, 605
Ацетил-ацетонат железа(III)	C–O, C–C (хелатного кольца) C–CH ₃ Fe–O δ (хелатного кольца)	1188, 1273, 1418, 1520, 1566 802 654, 432 1008, 771, 665	C–O, C–C (хелатного кольца) C–CH ₃ Fe–O δ (хелатного кольца)	1188, 1273, 1418, 1520, 1566 802 654, 432 1008, 771, 665	Маггемит	430, 560, 620, 700
Аммоний цитрат железа(III)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} Fe, ν	1588 1383 590	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} Fe–O	1588 1384 590	Маггемит Гётит: O–H, δ Fe–O, ν	430, 576, 700 889, 797 400, 605
Формиат железа(II)	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} C–O, ν	1552 1442 1352	COO ⁻ , ν_{as} COO ⁻ , ν_{s} C–O, ν	1553 1440 1352	Маггемит	430, 570, 620, 702

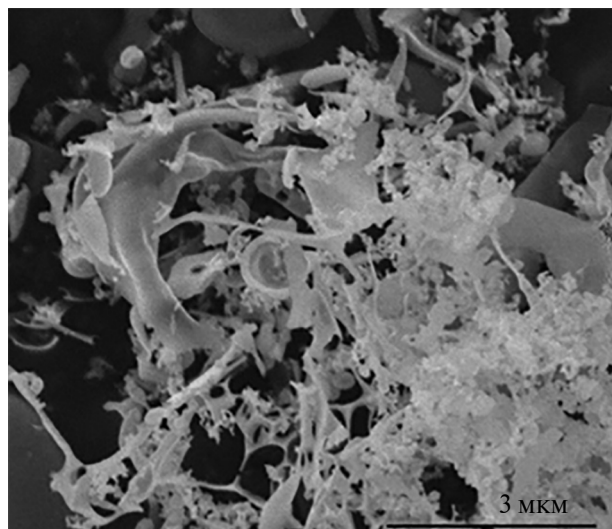


Рис. 1. Микрофотография СЭМ ацетилацетоната железа(III) после криогенной распылительной сушки.

Данные РФА полученных оксидов (рис. 2) хорошо согласуются с их ИК-спектрами. Все образцы содержат маггемит, однако образцы, полученные отжигом глюконата железа(II) или аммоний цитрата железа(III), содержат еще фазу α -FeOOH (рис. 2).

На микрофотографиях СЭМ (рис. 3а) видно, что образец, полученный из $\text{Fe}(\text{асас})_3$, состоит из частиц, форма которых близка к сферической, с размером от 40 до 300 нм. Если предшественником оксида железа служит формиат железа(III), то полученный порошок имеет более узкое распределение по размерам частиц — от 50 до 100 нм. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ полученных частиц маггемита и рассчитанный на ее основании средний диаметр частиц $d_{\text{ср}}$ составляют $26 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$

и 47 нм соответственно для образца, полученного из формиата железа(III), и $S_{\text{уд}} = 16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $d_{\text{ср}} = 73 \text{ нм}$ для образца, полученного из ацетилацетоната железа(III) (рис. 3б).

Частицы маггемита, полученные из глюконата железа(II), представляют собой пористые частицы сложной неоднородной формы с диаметром от 3 до 200 мкм (рис. 3в). Морфология частиц маггемита, полученных из аммоний цитрата железа(III), пластинчатая, с размером пластинок от 100 нм до 4 мкм (рис. 3г). Удельная поверхность полученных образцов составляет 15 и $13 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ в случае, если предшественниками служили глюконат и аммоний цитрат железа соответственно. Таким образом, более высокая температура отжига солей железа приводит не только к появлению нежелательной парамагнитной фазы α -FeOOH, но и к спеканию и укрупнению частиц маггемита. Температуры отжига глюконата и аммоний цитрата железа соответствуют температурному интервалу перехода маггемита в гематит. Поэтому появление фазы гётита в составе этих образцов, вероятно, связано с частичным переходом магнетита в гематит и взаимодействием этого оксида с водяным паром воздуха.

Криогенная распылительная сушка и последующий отжиг солей железа, в зависимости от природы предшественника, позволяют получать маггемит в виде наночастиц сферической формы диаметром в десятки нм, пластинок субмикронного и микронного размера, пористых частиц сложной формы размером 3–200 мкм. Однако размер полученных частиц превышал размер магнитного домена маггемита, поэтому в данном случае нельзя было предполагать наличия

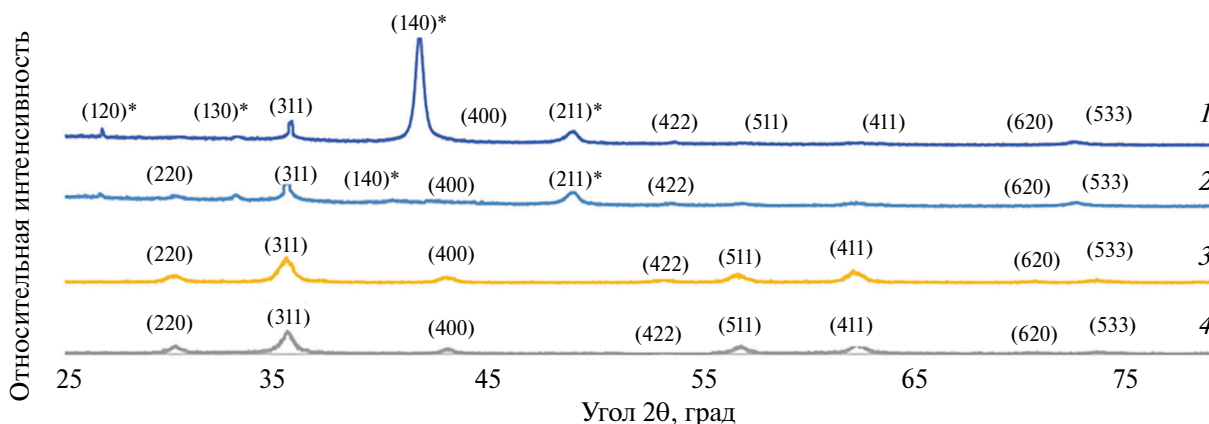


Рис. 2. РФА образцов, полученных отжигом криомодифицированных солей железа: 1 — глюконат железа(II), 2 — аммоний цитрат железа(III), 3 — ацетилацетонат железа(III), 4 — формиат железа(II). Знаком * отмечены рефлексы гётита.

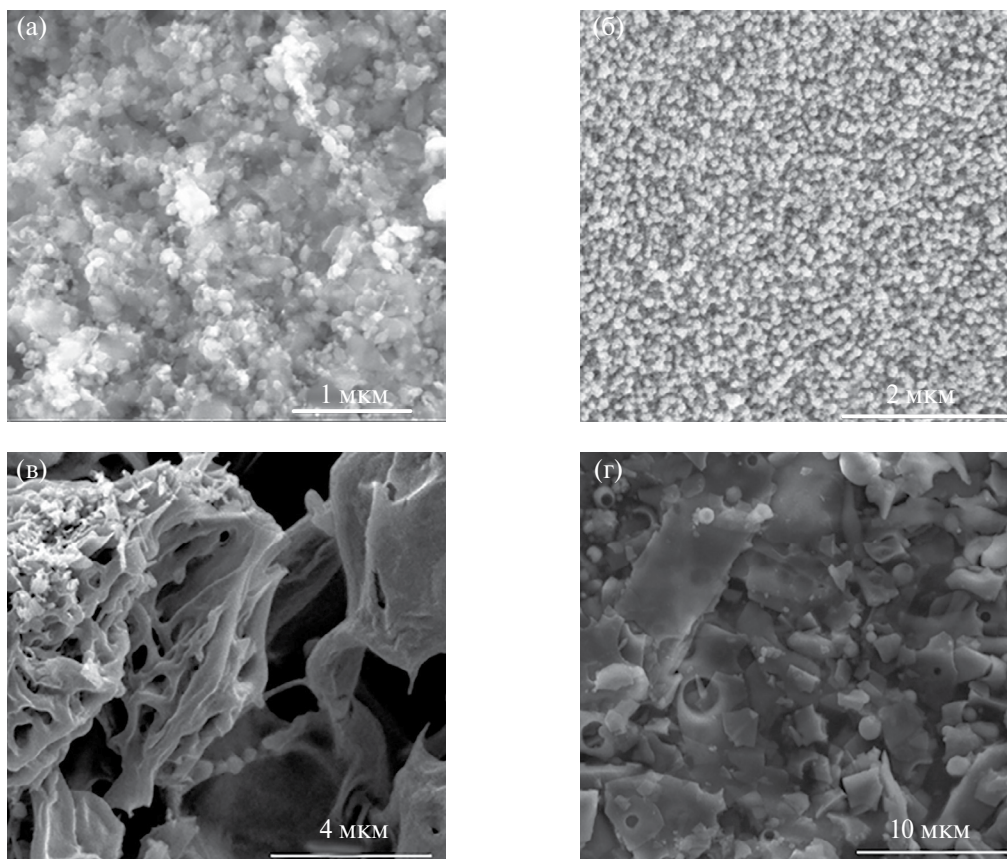


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных термическим разложением криомодифицированных солей железа: (а) ацетилацетонат железа(III), (б) формиат железа(II), (в) глюконат железа(II), (г) аммоний цитрат железа(III).

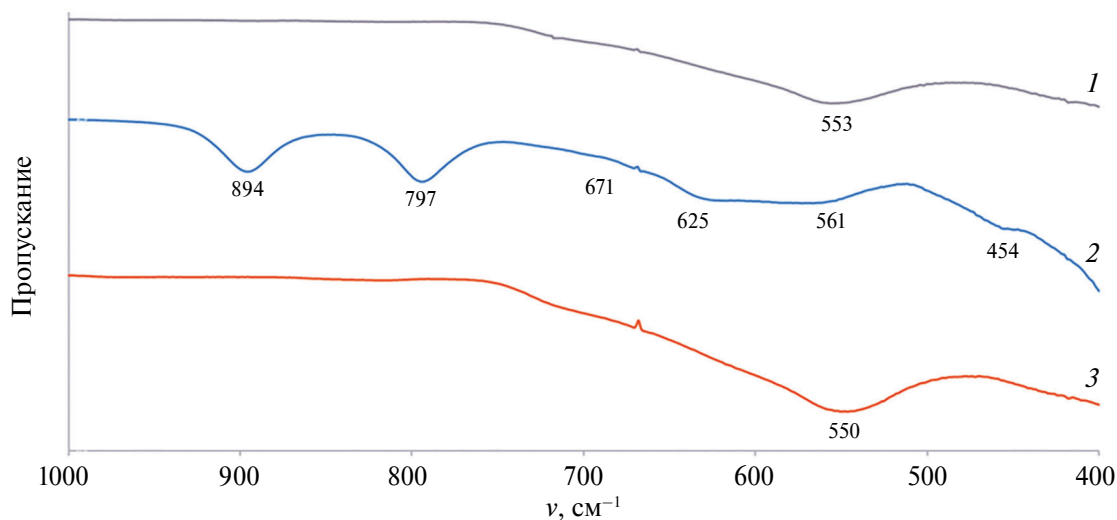


Рис. 4. ИК-спектры образцов наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (1), криохимического осаждения (3), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (2).

суперпарамагнитных свойств у полученных образцов. Для снижения размера частиц целевого продукта мы использовали криохимическое соосаждение FeSO_4 и FeCl_3 водным раствором

аммиака. ИК-спектр образца, помимо полос 561, 454 и 671 см^{-1} , характерных для маггемита, содержал полосы, характерные для гётита: 625 (Fe—O), 894 и 797 (O—H) см^{-1} (рис. 4, спектр 2). В то же

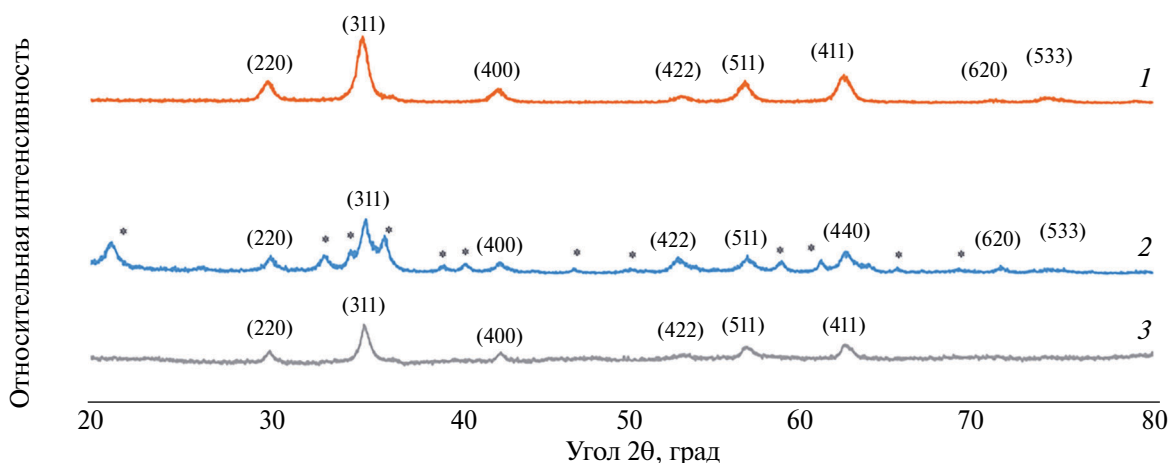


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (1), криохимического осаждения (3), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (2). Знаком * отмечены рефлексы гётита.

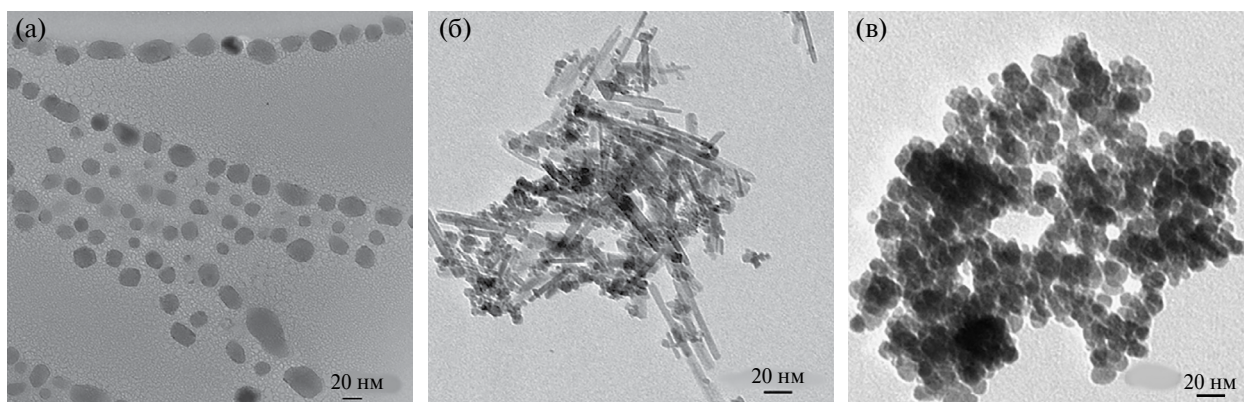


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ наночастиц магнетита, полученных методами классического соосаждения (а), криохимического осаждения (б), и наночастиц маггемита, полученных методом криохимического соосаждения (в).

время в спектре образца, полученного методом классического соосаждения при 25°C с использованием аналогичного состава и концентрации реагентов, присутствуют полосы при 553 и 400 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{Fe}_{\text{тетр}}-\text{O}$ и $\text{Fe}_{\text{окт}}-\text{O}$ магнетита (рис. 4, спектр 1). Для предотвращения формирования в составе образца фазы $\alpha\text{-FeOON}$, проведен синтез методом криохимического осаждения FeSO_4 . В этом случае ИК-спектр образца содержал только полосы, характерные для магнетита: 550 и 400 см^{-1} (рис. 4, спектр 3). По данным РФА, образцы, полученные методами классического соосаждения и криохимического осаждения, содержат только фазу магнетита (рис. 5, кривые 1 и 3), а образец, полученный методом криохимического соосаждения, представляет собой магнетит или маггемит с примесью гётита (рис. 5, кривая 2).

На основании анализа микрофотографий ПЭМ можно заключить, что соосаждение солей железа при стандартных условиях позволяет получить сферические частицы магнетита диаметром 10–40 нм (рис. 6а). В случае криохимического соосаждения этих же реагентов в интервале температур от -30 до -50°C происходит формирование наночастиц магнетита диаметром 1–20 нм и нанопроволок гётита длиной 50–200 нм и толщиной менее 10 нм (рис. 6б). В результате криохимического осаждения соли двухвалентного железа образуются частицы маггемита размером от 4 до 20 нм (рис. 6в). Удельная поверхность образцов и рассчитанный на ее основании средний диаметр частиц составили $68 \pm 14 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $18 \pm 4 \text{ нм}$, $245 \pm 40 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $5 \pm 2 \text{ нм}$, $153 \pm 30 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $8 \pm 2 \text{ нм}$ для методов классического и криохимического соосаждения, криохимического осаждения соответственно.

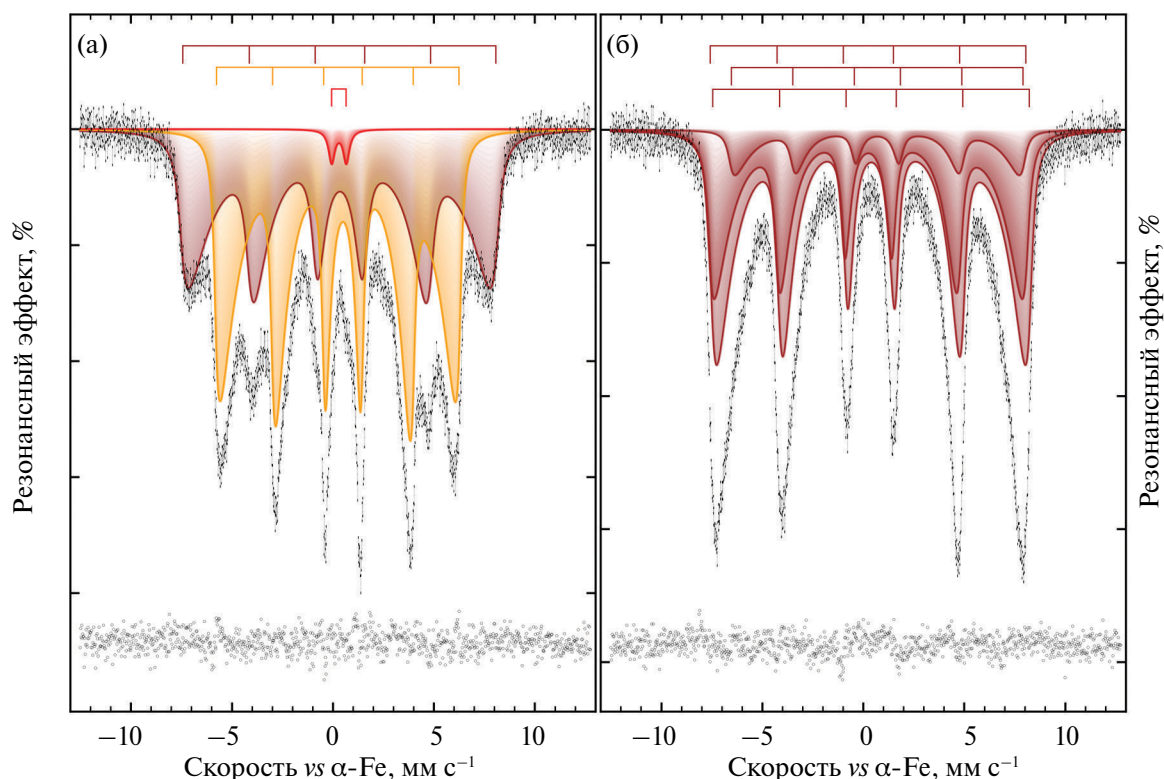


Рис. 7. Мёссбауэровские спектры при 296 К для образцов наночастиц маггемита, полученного методом криохимического соосаждения (а), и наночастиц магнетита, полученного методом криохимического осаждения (б).

Мёссбауэровский спектр, снятый при комнатной температуре, образца, полученного методом криохимического соосаждения, состоит из десятка перекрывающихся резонансных линий различной ширины, интенсивности и профиля (рис. 7а).

Спектр удовлетворительно описывается двумя секстетами в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [23] (табл. 2). Секстеты были связаны единым временем релаксации, но отношение энергии анизотропии частицы к тепловой энергии α :

$$\alpha = \frac{KV}{k_B T} \quad (2)$$

(где K — константа магнитной анизотропии, V — объем магнитного домена, k_B — постоянная Больцмана, T — температура) рассчитывали независимо. Найденные сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров позволяют отнести указанные подспектры к гётиту — α -FeOОН [24–26] и маггемиту — γ -Fe₂O₃ [27–29]. Используя уравнение (2), принимая $K(\alpha\text{-FeOОН}) = 1 \times 10^5$ Дж м⁻³ [30], и $K(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 4.7 \times 10^3$ Дж м⁻³ [31] и предполагая сферическую форму частиц, можно оценить размеры магнитных доменов как 4.11 ± 0.02 и

11.5 ± 0.1 нм для α -FeOОН и γ -Fe₂O₃ соответственно. Дополнительно наблюдаемый малоинтенсивный парамагнитный дублет объясняется проявлением суперпарамагнетизма фракции одной или обеих фаз.

Мёссбауэровский спектр образца, полученного методом криохимического осаждения, представляет собой искаженный ассиметричный секстет с заметно уширенными во внутреннюю область спектра резонансными линиями (см. рис. 7б). Такой профиль спектра является характерным для наноразмерных материалов на основе магнетита с температурой блокировки выше комнатной температуры [27, 32]. Спектр удовлетворительно описывается в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации суперпозицией трех секстетов (см. рис. 7б), которые связаны между собой релаксационными параметрами, шириной резонансных линий и величинами квадрупольных смещений (см. табл. 2). Полученные сверхтонкие параметры позволяют отнести образец, полученный методом криохимического осаждения к частично окисленному магнетиту Fe_{3-δ}O₄. Исходя из формализма состава нестехиометричного магнетита (Fe³⁺)_{Td}(Fe²⁺_{1-3δ}Fe³⁺_{1+2δ}□_δ)_{Oh}O₄, где знаком □

Таблица 2. Параметры мёссбауэровских спектров для образцов магнетита, полученных криохимическим соосаждением (а), криохимическим осаждением (б), при 296 К

Образец на рис. 7	Фаза	№	δ^a	$\varepsilon (\Delta = 2\varepsilon)^b$	Γ_{exp}^c	H_{eff}^d	S^e	α^f
			$\pm 0.01 \text{ мм с}^{-1}$			$\pm 0.4 \text{ кЭ}$	$\pm 0.9 \%$	± 0.09
(а)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	0.34	−0.02	0.59	481.0	45.0	3.50
	$\alpha\text{-FeOOH}$	2	0.37	−0.13	0.32	372.4	54.0	3.40
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$	3	0.30	(0.72)	0.38		1.0	
(б)	$\text{Fe}_{2.717(4)}\text{O}_4$	1	0.26			484.6	37.8	
		2	0.69	0.00	0.46	447.9	9.7	5.07
		3	0.39			485.7	52.6	

^a δ – Изомерный сдвиг. ^b $\varepsilon (\Delta = 2\varepsilon)$ – Квадрупольное смещение (расщепление). ^c Γ_{exp} – Ширина линии. ^d H_{eff} – Магнитное сверхтонкое поле. ^e S – Относительная площадь подспектра. ^f α – Отношение энергии анизотропии частицы к тепловой энергии.

обозначена вакантная позиция в октаэдрических пустотах решетки шпинели [33, 34], площади подспектров и параметр нестехиометрии δ были дополнительно связаны выражением

$$S_{\text{Td}} = \frac{f'_{\text{Td}} \Sigma S_{\text{Oh}}}{f'_{\text{Oh}} (2 - \delta)}, \quad (3)$$

где S_{Td} – относительная площадь секстета ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях шпинели, ΣS_{Oh} – сумма относительных площадей секстетов от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях [32] (табл. 2, образец (б), подспектры 2 и 3), f'_{Td} и f'_{Oh} – вероятности эффекта Мёссбауэра для атомов Fe в указанных позициях. Соотношение ионов железа с разной степенью окисления (с.о.) в октаэдрических позициях определяет среднюю величину с.о. железа и, как результат, наблюдаемый в мёссбауэровских спектрах изомерный сдвиг [36]. Можно показать, что δ [37] в формуле (3) связан с площадью парциальных спектров S_{Oh} и их изомерными сдвигами δ_{Oh} выражением [38]:

$$\delta = \frac{\{\Sigma(\delta_2 - 3\delta_{\text{Oh}} + 2\delta_3)S_{\text{Oh}} + (\delta_2 - \delta_3)S_{\text{Td}}\}}{\{\Sigma(3\delta_2 - \delta_{\text{Oh}} - 2\delta_3)S_{\text{Oh}} + 3(\delta_2 - \delta_3)S_{\text{Td}}\}}, \quad (4)$$

где $\delta_2 = 1.16 \text{ мм с}^{-1}$ и $\delta_3 = 0.37 \text{ мм с}^{-1}$ – изомерные сдвиги для $\text{Fe}^{2+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ при 296 К соответственно [39], S_{Td} – относительная площадь подспектра в тетраэдрической позиции. S_{Td} и S_{Oh} рассчитывали из экспериментальных спектров с учетом соотношения $f'_{\text{Oh}}/f'_{\text{Th}} = 0.94$ при 296 К [40]. Из уравнения (4) следует, что образец, полученный методом криохимического осаждения, имеет состав $\text{Fe}_{2.717(4)}\text{O}_4$.

Допуская, что константа магнитной анизотропии K в уравнении (2) является аддитивной функцией, зависящей от состава материала:

$$K = K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) + X \cdot [K(\text{Fe}_3\text{O}_4) - K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3)], \quad (5)$$

где $K(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1.35 \times 10^4 \text{ Дж м}^{-3}$ [36] и $K(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) = 4.7 \times 10^3 \text{ Дж м}^{-3}$ [41], а X – мольная доля магнетита в материале, связанная с параметром нестехиометрии δ выражением (6) [37]:

$$X = 2 \cdot (1 - 3\delta)/(2 + 2\delta), \quad (6)$$

и, используя упрощенную модель частиц сферической формы, можно оценить размеры магнитных доменов как $19.05 \pm 0.10 \text{ нм}$.

Таким образом, состав образцов, полученных методами криохимического соосаждения и осаждения, установленный с помощью анализа их мёссбауэровских спектров, согласуется с результатами РФА и ИК-спектроскопии, а оценка размера магнитных доменов несколько превышает средний диаметр частиц, рассчитанный на основании микрофотографий ПЭМ и оцененный на основании значений их удельной поверхности. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии размер полученных частиц находится ближе к верхней границе размера магнитного домена. На кривых намагниченности образцов, полученных методами криохимического осаждения и соосаждения (рис. 8), наблюдается лишь одно пересечение с осью величины напряженности магнитного поля в точке 0, что свидетельствует об отсутствии

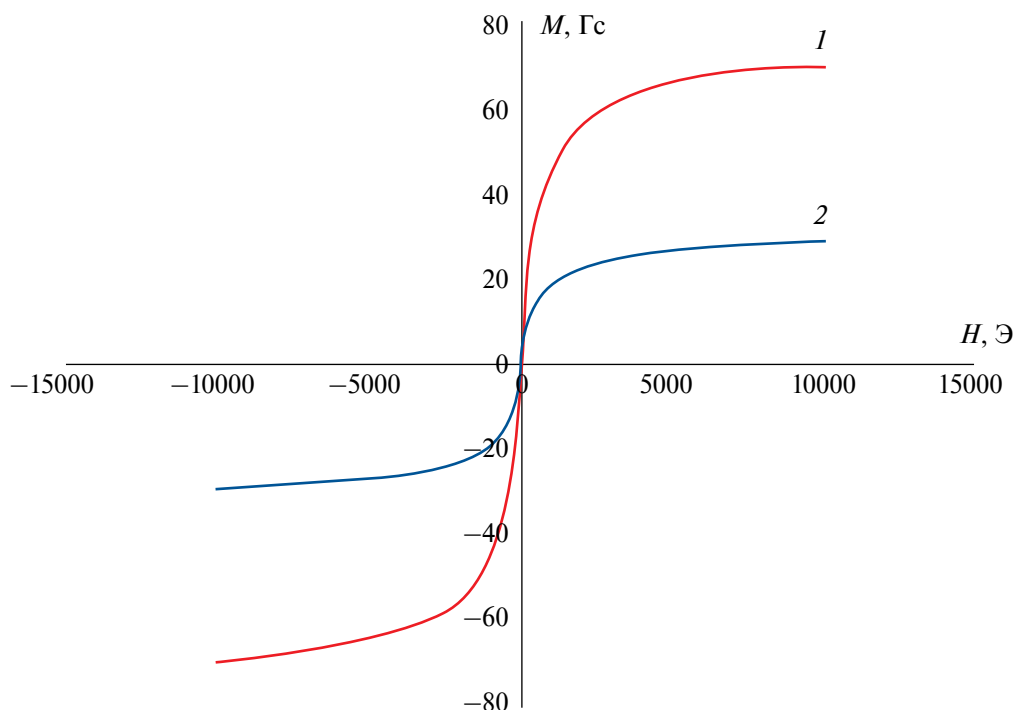


Рис. 8. Кривые зависимости намагниченности H от величины магнитного поля M для наночастиц маггемита, полученного методом криохимического соосаждения (кривая 1), и наночастиц магнетита, полученного методом криохимического осаждения (кривая 2).

петли гистерезиса и подтверждает суперпарамагнитную природу полученных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Криохимическими методами получены наночастицы магнетита и маггемита с различными средним размером и морфологией. Криогенная распылительная сушка растворов глюконата и аммоний цитрата железа с последующим отжигом при температурах их термического разложения в зависимости от природы предшественника позволяет получать маггемит с примесью гётита в виде пластинок микронного и субмикронного размера или пористых частиц сложной формы микронного размера. Аналогичная обработка растворов ацетилацетоната или формиата железа позволяет синтезировать нанопорошки маггемита с диаметром частиц в десятки нм и без примесей других фаз. Использование метода криохимического соосаждения солей железа позволяет снизить средний размер наночастиц оксида железа с 20 до 6 нм и получить суперпарамагнитные частицы маггемита размером менее одного магнитного домена (15 нм). Однако полученные этим методом частицы содержат примесь гётита. Суперпарамагнитная природа

наночастиц маггемита подтверждена методом мёссбауэровской спектроскопии и отсутствием на кривой намагниченности от внешнего магнитного поля петли гистерезиса. Переход от метода криохимического соосаждения к методу криохимического осаждения позволяет предотвратить образование гётита и получить наночастицы магнетита со средним диаметром около 10 нм, т.е. не превышающим размер магнитного домена магнетита. Их однодоменный суперпарамагнитный характер подтверждается отсутствием остаточной намагниченности образцов при нулевом внешнем магнитном поле и петли гистерезиса на кривой намагниченности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом СЭМ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы по криохимическому синтезу выполнены по теме № АААА-А21-121011590090-7 государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. Мёссбауэровские исследования выполнены в соответствии с государственным заданием МГУ имени М.В. Ломоносова №122040600057-3. Исследования методом

СЭМ выполнены в соответствии с государственным заданием “Физико-химические основы создания новых перспективных материалов” 125012200626-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiberto P., Barrera G., Celegato F., Coisson M., Chiolerio A., Martino P., Pandolfi P., Allia P. // *Eur. Phys. J.* 2013. V. 86. № 173. P. 10–15. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-30983-8>
2. Трахтенберг Л., Герасимов Г., Григорьев Е. // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. С. 264–276.
3. Belle C. J., Bonamin A., Simon U., Santoyo-Salazar J., Pauly M., Bégin-Colin S., Pourroy G. // *Sens. Actuators, B.* 2011. V. 160. № 1. P. 942–950. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.09.008>
4. Liu M., Ye Y., Ye J., Gao T., Wang D., Chen G., Song Z. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 110. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9040110>
5. Kumar P., Tomar V., Kumar D., Joshi R.K., Nemiwal M. // *Tetrahedron.* 2022. V. 106–107. P. 132641.
6. Vernaya O.I., Krotova I.N., Maksimov Yu.V., Rostovshchikova T.N. // *Petrochemistry.* 2017. V. 57. P. 96–102. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080181>
7. Trakhtenberg L., Ikim M., Ilegbusi O., Gromov V., Gerasimov G. // *Chemosensors.* 2023. V. 11. P. 320. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
8. Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N., Shabatin A., Trakhtenberg L. // *Curr. Appl. Phys.* 2022. V. 41. P. 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.06.019>
9. Pigalskiy K., Vishnev A., Efimov N.N., Shabatin A.V., Trakhtenberg L.I. // *Ceram. Int.* 2025 V. 51. P. 11037–11047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.523>
10. Venkateswarlu S., Kumar B., Prathima B., Subba Rao Y., Jyothi N.V.V. // *Arab. J. Chem.* 2012. V. 4. P. 588–596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabj.2014.09.006>
11. Kour S., Sharma R.K., Jasrotia R., Singh V. // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2142. P. 090007. <https://doi.org/10.1063/1.5122451>
12. Yue H., Shin J.M., Tegafaw T., Han H., Chae K.-S., Chang Y., Lee G. // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. P. 366. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05101-4>
13. Shabatina T.I., Vernaya O.I., Shabatin V.P., Melnikov M.Y. // *Magnetochemistry.* 2020. V. 6. P. 30. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6030030>
14. Martin L.M.A., Sheng J., Zimba P.V., Zhu L., Fadare O.O., Haley C., Wang M., Phillips T.D., Conkle J., Xu W. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 2348. <https://doi.org/10.3390/nano12142348>
15. Shabatina T.I., Vernaya O.I., Shimanovskiy N.L., Melnikov M.Ya. // *Pharmaceutics.* 2023. V. 15. P. P1181. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041181>
16. Al-Madhangi H., Yazbik V., Abdelwahed W., Alcha L. // *BioNanoSci.* 2023. V. 13. P. 853–859. <https://doi.org/10.1007/S12668-023-01113-1>
17. Zambzickaite G., Talaikis M., Dobilas J., Stankevicius V., Drabavicius A., Niaura G., Mikoliunaite L. // *Materials.* 2022. V. 15. P. 4008. <https://doi.org/10.3390/ma15114008>
18. Horner O., Neveu S., de Montredon S., Siaugue J.-M., Cabuil V. // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. P. 1247–125. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9582-x>
19. Yang X., Liu S., Liang T., Yan X., Zhang Y., Zhou Y., Sarkar B., Ok Y.S. // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 427. P. 128117. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128117>
20. Abdulwahid F., Haider A.J., Al-Musawi S. // *AIP Conf. Proc.* 2023. V. 2769. P. 020039. <https://doi.org/10.1063/5.0129824>
21. Gareev K.G., Grouzdev D.S., Kharitonskii P.V., Kostrov A., Koziaeva V.V., Sergienko E.S., Shevtsov M.A. // *Magnetochemistry.* 2021. V. 7. P. 86. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7060086>
22. Rostovshchikova T., Smirnov V., Kiseleva O., Yushchenko V., Tzodikov M., Maksimov Y., Suzdalev I., Kustov L., Tkachenko O. // *Catal. Today.* 2010. V. 152. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.10.017>
23. Jones D.H., Srivastava K.K.P. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 7542–7548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7542>
24. Zharkynbaeva R., Dzeranov A., Pankratov D., Saman D., Bondarenko L., Terekhova V., Tropkaya N., Mametova A., Kydraliev K. // *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2024. V. 11. P. 14. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00530-4>
25. Shoppert A., Valeev D., Diallo M.M., Loginova I., Beavogui M.C., Rakhmonov A., Ovchenkov Ye., Pankratov D. // *Materials.* 2022. V. 15. P. 8423. <https://doi.org/10.3390/ma15238423>
26. Pankratov D.A., Dovletyarova E.A., Zhikharev A.P., Gusev A., Yáñez C., Neaman A. // *Appl. Geochem.* 2024. V. 166. P. 105982. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105982>
27. Chernavskiy P.A., Novakova A.A., Pankina G.V., Pankratov D.A., Panfilov S.I., Petrovskaya G.A. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 228. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9110228>
28. Dzeranov A., Bondarenko L., Pankratov D., Prokofev M., Dzhardimalieva G., Jorobekova S., Tropkaya N., Telegina L., Kydraliev K. // *Magnetochemistry.* 2022. V. 9. P. 3. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010003>
29. Dzeranov A., Bondarenko L., Pankratov D., Dzhardimalieva G., Jorobekova S., Saman D., Kydraliev K. // *Magnetochemistry.* 2023. V. 9. P. 18. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010018>
30. Brok E., Frandsen C., Madsen D.E., Jacobsen H., Birk J.O., Lefmann K., Bendix J., Pedersen K.S., Boothroyd C.B., Berhe A.A., Simeoni G.G., Mørup S. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 365003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/36/365003>

31. Martinez B., Roig A., Obradors X., Molins E., Rouanet A., Monty C. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2580–2586.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.361125>
32. Bondarenko L., Baimuratova R., Reindl M., Zach V., Dzeranov A., Pankratov D., Kydralieva K., Dzhardimalieva G., Kolb D., Wagner F.E., Schwaminger S.P. // Heliyon. 2024. V. 10 P. e27640.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27640>
33. Klygach D.S., Vakhitov M.G., Pankratov D.A., Zhreb-tsov D.A., Tolstoguzov D.S., Raddaoui Z., El Kossi S., Dhahri J., Vinnik D.A., Trukhanov A.V. // J. Magn. Mater. 2021. V. 526. P. 167694.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167694>
34. Pankratov D.A., Anuchina M.M. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 231. P. 216–224.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.022>
35. Pankratov D.A. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 82–89.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0020168514010154>
36. Bondarenko L.S., Pankratov D.A., Dzeranov A.A., Dzhardimalieva G., Streltsova A.N., Zarrelli M., Kydralieva K.A. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. P. 642–644.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.025>
37. Kicheeva A.G., Sushko E.S., Bondarenko L.S., Kydralieva K.A., Pankratov D.A., Tropskaya N.S., Dzeranov A.A., Dzhardimalieva G.I., Zarrelli M., Kudryasheva N.S. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1133.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms24021133>
38. Sawatzky G., Van Der Woude F., Morris A.H. // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383–386.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.183.383>
39. Goya G.F., Berquó T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 3520–3528.
<https://doi.org/10.1063/1.1599959>
40. Martínez B., Roig A., Obradors X., Molins E., Rouanet A., Monty C. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 2580–2586.
<https://doi.org/10.1063/1.361125>

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

THE EFFECT OF CRYOCHEMICAL SYNTHESIS PARAMETERS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES ON THEIR SIZE, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

A. S. Shumilkin^{a,b}, O. I. Vernaya^{a,b}, T. I. Shabatina^{a,b,#}, A. V. Shabatin^c, E. A. Ovchenkov^d,
D. A. Pankratov^{a,e}, M. Ya. Melnikov^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, 119234 Moscow, Russian Federation*

^b*Bauman Moscow State Technical University, 105005 Moscow, Russian Federation*

^c*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^d*Lomonosov Moscow State University, Physical Department, 119234 Moscow, Russian Federation*

^e*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Dolgoprudny, Russian Federation*

[#]*E-mail: tatyana.shabatina@yandex.ru*

In this work, cryochemical approaches are used to obtain nanoparticles of magnetic iron oxides of various compositions and morphologies. Cryochemical coprecipitation of iron(II) and (III) salts with an ammonia solution in the temperature range from –30 to –50°C leads to the formation of single-domain superparamagnetic maghemite nanoparticles with an average size of 6 ± 2 nm, which is smaller than the average particle size (20 ± 2 nm) obtained by the classical coprecipitation method. However, cryochemical coprecipitation leads to the formation of goethite impurity. Single-domain superparamagnetic magnetite nanoparticles with an average diameter of 10 ± 2 nm without goethite impurity can be obtained by cryochemical precipitation of iron(II) sulfate with ammonia in air. Thermal decomposition of cryomodified iron salts allows obtaining maghemite nanoparticles of 40–300 nm in size in the case of iron(III) acetylacetonate and iron(III) formate, as well as micron-sized maghemite and goethite particles of complex shape in the case of iron(III) ammonium citrate and iron(II) gluconate.

Keywords: cryochemical synthesis, single-domain magnetic nanoparticles, maghemite, magnetite, iron salts, cryoprecipitation