

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 1

Январь–Февраль 2024



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 1, 2024

ОБЗОР

Влияние электромагнитных полей на продуктивность семян

Л. С. Шибряева, М. Е. Чаплыгин, Э. В. Жалнин, Н. Д. Блинова, А. Г. Аксенов

2

ФОТОХИМИЯ

Спектральные и фотохимические свойства супрамолекулярной диады с пиренилэтенилхинолином в качестве фотохрома: влияние структуры мостиковой группы

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

19

Фотохимические и фотофизические процессы в фотохимиотерапии, поиск новых препаратов

В. А. Кузьмин, Т. Д. Некипелова, Е. Н. Ходот, В. В. Шахматов

30

Фотосенсибилизирующие свойства производного бета дикетоната дифторида бора

А. Е. Егоров, А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, Н. А. Любых, А. А. Костюков,

А. А. Маркова, И. Д. Бурцев, М. Т. Нгуен, В. И. Погонин, Е. А. Зевакин, В. А. Кузьмин

50

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиолитическое модифицирование полимерного наполнителя для цементных композиций

Е. М. Холодкова, Ю. М. Неволин, А. В. Шапагин, О. Ю. Графов, А. В. Пономарев

54

Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволочных фоторезистов, облученных электронами

С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, С. Д. Бринкевич, Д. И. Бринкевич,

В. С. Просолович, С. Б. Ластовский

60

Кинетика радиационно-окислительного старения ПЭВП-волокон при одновременном протекании деструкции и сшивания макромолекул

А. А. Далинкевич, И. М. Пискарев, Л. В. Фомин, Т. А. Ненашева

69

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Исследование роли конформации олигомеров политиофена на их электронные и магнитные свойства

В. И. Криничный

77

УДК 537; 53.06; 53.09; 63

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ СЕМЯН

© 2024 г. Л. С. Шибряева^{a, b *}, М. Е. Чаплыгин^b, Э. В. Жалнин^b,
Н. Д. Блинов^{a, b}, А. Г. Аксенов^b

^aИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
ул. Косыгина, д.4, Москва, 119334 Россия

^bФедеральный научный агроинженерный центр ВИМ, 1-й институтский проезд, д. 5,
Москва, 109428 Россия,

*E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 17.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Обзор посвящен проблеме воздействия низкочастотных электромагнитных полей на продуктивность семян растений. В работе обсуждаются закономерности проявления магнито-биологического эффекта при облучении семян, рассмотрены основные законы, лежащие в основе магнито-биологических эффектов, обсуждены причинно-следственные связи между механизмами и параметрами воздействия электромагнитных полей на растения с одной стороны и составом минеральных веществ и клеточным строением семян с другой стороны. На основании анализа результатов лабораторных испытаний, проводимых на полях и в научных лабораториях по предпосевной обработке семян различных зерновых и овощных культур показано, что среди основных факторов, определяющих рост всхожести семян и последующего их развития во взрослую особь, лежит строгое соответствие механизма и кинетики энергетического воздействия с энергетической восприимчивостью живым организмом растения на их макромолекулярном и молекулярном уровне.

Ключевые слова: магнетизм, электромагнитное поле, проращивание семян растений, предпосевная стимуляция семян, магнито-биологический эффект, механизмы электромагнитного воздействия.

DOI: 10.31857/S0023119324010016 EDN: KCUVIL

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день во всем мире проведены многочисленные исследования по установлению влияния электромагнитных полей (ЭМП) и источников излучений (ЭМИ) для стимуляции роста и развития растений. Известны работы, имеющие пятидесятилетнюю и более позднюю историю, в которых приводятся экспериментальные данные, демонстрирующие действие различных энергетических источников: электромагнитных полей [1–4], излучений миллиметрового диапазона [5–7], сверхвысокочастотных (СВЧ) [8, 9], УФ-излучений [10–12], коронного электрического разряда [13, 14], ИК-излучений [15, 16], γ -излучения [17] импульсного электронного пучка [18] на урожайность семян зерновых, овощных, кормовых, и других культур. В этих работах показано, что предпосевная обработка семян различными физическими методами при оптимальных режимах может повысить жизнеспособность, ускорить и интенсифицировать прорастание семян, а также повысить продуктивность, что обусловлено более полной реализацией биологического потен-

циала растений с одновременным губительным действием на фитопатогены.

Однако, несмотря на многочисленные исследования, отсутствует достоверная информация о механизме электрофизических воздействий на биологический материал. Среди научного сообщества и специалистов агропромышленного комплекса нет единого мнения по поводу механизмов действия и эффективности обработки биологических систем разными видами ЭМП и ЭМИ и даже их применимости на практике. Это вызвано существующими противоречиями между взглядами на результаты исследований, полученных разными научными направлениями, в разных лабораториях, изучающих воздействие магнитных полей. Ситуацию усложняет тот факт, что неионизирующие излучения оказывают разное физиологическое воздействие на различные биологические системы, при этом воздействия могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, в работах [10–12, 19–23] показан различный характер воздействия УФ-радиации на рост, развитие, продуктивность и актив-

ность эндогенных регуляторов роста растений. В области коротковолновых лучей (254 нм) УФ-радиация подавляет рост растений, а средневолновых (313 нм) и длинноволновых (365 нм) — ускоряет [12, 21, 23]. Существует ярко выраженная “нелинейность” эффектов, т.е. сложный характер зависимости реакции биологической системы от величины поглощаемой ею энергии [12, 21, 23]. Проявляется разнонаправленность во влиянии малых и больших доз облучения на всхожесть семян, рост и развитие растений, при этом эффективность воздействия малыми дозами выше, чем большими [24–27].

Научная проблема определения эффективности воздействия любого энергетического источника на растительные организмы состоит в том, что при наличии большого многообразия индивидуальных особенностей клеточных структур в организмах, подвергаемых воздействию электромагнитных волн искусственного происхождения в сельскохозяйственном производстве, отсутствуют достоверные сведения и теоретическая концепция, позволяющая проектировать аппараты для электротехнологической обработки биосистем с целью стимулирования процессов жизнедеятельности, как на начальной стадии развития, так и в течение всего жизненного цикла. И только применение микропроцессорной элементной базы, разрабатываемых устройств электромагнитного воздействия, тщательное исследование связи законов внутри этой базы воздействия на биологические и биохимические процессы в клеточных структурах, позволяет определять с высокой достоверностью не только значения оптимальных параметров проектируемых аппаратов, но и с высокой точностью оценивать результаты их воздействия [28–33]. Несмотря на существующие различия в проявлении магнитобиологических эффектов, на современном этапе внедрение инновационных достижений науки, техники и передовых технологий продолжает оставаться необходимым.

Цель обзора провести анализ основных законов, оказывающих влияние на эффективность магнитобиологического воздействия на растения, установить причинно-следственные связи между характером воздействия электромагнитных полей на растения, их роль в проявлении эффективности воздействия и откликом растений на него.

ЗАКОНЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ МАГНИТОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ

Известны многочисленные научные работы, в которых рассмотрены механизмы физического, химического и биологического воздействия электромагнитными полями (ЭМП) на биологические системы и растения. В этих работах обсуждаются законы, лежащие в основе магнитобиологических эффектов (МБЭ) и факторы, определяющие их механизмы, значение и направления [34–39].

Согласно существующим на сегодняшний день представлениям основным фактором, обеспечивающим реализацию влияния энергетической обработки на рост и развитие растений, является возникновение “энергетических окон”, в рамках которых параметры падающей энергии на растительную систему сочетаются с физиологическим состоянием растительной мишени, воспринимающей эту энергию. МБЭ зависят от частотных параметров электромагнитного поля, природы, типа, состояния мишени в растении, ее способности воспринимать воздействие энергии электромагнитных полей и излучений той или иной частоты, а также проявлять ионную интерференцию по отношению к тепловым возмущениям среды [39–46].

Согласно теориям, выдвинутым в работах [34–36, 40–48], действие магнитного поля проникает непосредственно в каждую клетку. В качестве мишени выступают магнитные моменты, присутствующие в биологической или растительной системе (спин электрона свободного радикала, ядерный магнитный момент, орбитальный магнитный момент, магнитный момент орто-молекул воды, ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} и т.п.). Эти мишени становятся “антеннами” внутри ростковых систем, клеток растений, которые могут воспринимать управляющее воздействие от внешних электрических, магнитных полей и излучений. Природа развития ответной реакции растений на воздействие ЭМП двояка. С одной стороны, эта реакция универсальна. С другой стороны, в результате воздействия на растения в них происходят процессы, начиная с простых биофизических, биохимических реакций и заканчивая сложными адаптационными биологическими явлениями. Именно с этим связан разброс результатов, полученных от воздействия ЭМП.

В зависимости от напряженности магнитного поля его воздействия на растения могут проявлять энергетический, волновой, температурный, информационный характер [38, 41, 42, 49]. В результате

энергетического воздействия могут изменяться скорости реакций и процессов. В результате информационного воздействия происходит изменение в ходе и механизме развития растений.

Исходя из совокупности полученных данных, представленных в литературе, в качестве основных факторов, определяющих воздействие ЭМП на растения, можно представить: 1) природу ЭМП, механизм энергетического воздействия; 2) природу растения, его внутреннего клеточного строения.

Наиболее распространенными энергетическими источниками, используемыми для обработки сельскохозяйственных растений с целью получения высокого результата от магнитоэффекта, являются постоянное СМП, переменное ПМП, комбинированные СМП и ПМП, низкочастотные и высокочастотные магнитные поля. Механизмы воздействия для магнитных полей и магнитобиологические эффекты (МБЭ) подразделяются на эффекты от слабых и сильных полей. К слабым полям относят поля, энергия которых составляет $E \ll 100$ мТл, к сильным полям — поля с напряженностью $E \gg 1$ Тл. Сильные МП в отличие от слабых редко вызывают заметные биологические эффекты. Большие амплитуды МП приводят к большим по величине частот сдвигам фаз, не совпадающим по порядку величины с естественными частотами мишеней из ионов и молекул, и в результате не влекут нового качества в системе. В то же время в низкочастотном диапазоне при уровне МП более 1 мТл поля не вызывают ярких МБЭ вследствие их выхода за границы возможных интерференционных механизмов. Слабое магнитное поле не способно контролировать термически возмущенную ионную динамику, имея низкую ($E \ll kT$) энергию теплового движения. В таком поле могут проявляться механизмы, описывающие реакции со свободными радикалами, когда магнитные принципы управления имеют не энергетическую, а спиновую природу [34, 35]. Необходимым условием проявления молекулярных эффектов является наличие хотя бы двух спинов или пары свободных радикалов. Радикальные (ион-радикальные) пары, локализуемые в клетках растений, служат мишенями и спиновыми нанореакторами, которые воспринимают воздействие постоянных и переменных магнитных полей. В основе магнитоэффектов лежит влияние магнитного поля на элементарные химические процессы, протекающие с участием этих парамагнитных частиц.

По характеру воздействия, оказываемого энергетическими источниками разной природы, в разных растениях, в зависимости от применения разных

технологических режимов, биологические результаты этих воздействий можно объединить в три механизма:

- воздействие на биохимические реакции, определяющие процессы жизнедеятельности растений на клеточном уровне, их рост и развитие;
- резистентное воздействие на растения — повышение болезнеустойчивости по отношению к грибковым, бактериальным заболеваниям;
- изменение минерального состава, включая содержание витаминов, крахмальной и сахаридной составляющих зерна и т.д., следовательно, воздействие на потребительские вкусовые и пищевые качества растения и сельскохозяйственные культуры, сохранность обработанных культур при хранении.

Например, низкочастотное электромагнитное воздействие (диапазон частот 1–100 Гц) оказывает влияние на всхожесть семян, энергию прорастания, скорость роста проростков, корней и других органов растения предполагает изменение его морфобиологических параметров, его биомассы [26, 39, 48]. Так, воздействие низкоинтенсивным электромагнитным излучением высокочастотного диапазона (ВЧЭМП) на семена зернобобовых культур: люпина узколистного (*Lupinus angustifolius* L.), донника белого (*Melilotus albus* Desr.), эспарцета песчаного (*Onobrychis arenaria* L.), люцерны посевной (*Medicago sativa* L.), галеги восточной (*Galega orientalis* L.), занимающих значительную часть посевных площадей Белорусского Полесья, приводило к увеличению проницаемости покровов и скорости набухания семян этих культур, которое обеспечивает рост их всхожести и прорастания [50]. Обработка электромагнитным полем сверхвысокой частоты (СВЧ ЭМП) зерна яровой мягкой пшеницы в значительной степени влияет на энергию прорастания и всхожесть семян в широких пределах [51].

Второй механизм действия ЭМП состоит в подавлении патогенной макро- и микрофлоры, находящейся в споровидном состоянии на поверхности семян. Это происходит в результате химической реакции с озоном, электросинтез которого инициирует, например, плазма коронного разряда в воздухе [52]. Энергия электромагнитного поля и электрического тока коронного разряда, выделяемая в объеме спор, производит их термический разогрев, стерилизацию, обеззараживание семян, что позволяет осуществлять уничтожение микробиоты, тем самым повышая стойкость семян по отношению к грибковым и бактериальным заболеваниям. В качестве объектов резистентного направления исследований были использованы

системы с простой организацией, например, одноклеточные микроорганизмы: различные штаммы дрожжей, бактерий и бактериофагов. В данных работах установлены физиологические и морфологические изменения микроорганизмов, индуцированные низкочастотным электромагнитным излучением. Так, в исследованиях, проведенных на культуре *Xanthomonas campestris*, были отмечены флуктуации интенсивности синтеза экзополисахаридов и активности развития бактериальной культуры [53]. В работах М.Г. Барышева [54] были найдены параметры низкочастотного электромагнитного воздействия (диапазон частот 1–20 Гц, напряженность электрической и магнитной компоненты порядка 10^{-9} В/м и 10^{-2} А/м), при которых на клетках *Escherichia coli* наблюдалось практически полное подавление репродуктивной деятельности бактерий. Влияние электромагнитного поля на дистиллированную воду и микроорганизмы показано в работах [55, 56]. Действие магнитно-импульсной обработки малины сорта Геракл, зараженной вирусом TBRV, приводит к ее оздоровлению от вирусов *in vitro* [57]. Данные исследования продемонстрировали, что низкочастотные электромагнитные поля оказывают существенное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов, обладают бактериостатическим, а в некоторых случаях и бактерицидным свойствами, что позволяет применять ЭМП для бактерицидной обработки семян растений.

Энергетическая обработка ЭМП, оказывая влияние на минеральный состав зерна, может изменять жизнедеятельность клеток растения, выступать в качестве медиатора рецепторов клеток семян, “запускающих” внутриклеточные механизмы, приводящие к улучшению их посевных качеств. Обработка зерна пшеницы электромагнитным полем изменяет содержание водорастворимых витаминов [58, 59].

Известно, при действии магнитных полей на клеточном уровне увеличиваются колебательные движения белковых структур, при этом изменяется скорость переноса ионов в клетке растений, что в свою очередь оказывает влияние на эпигенетические механизмы клеточной активации, запускающие сложные биохимические реакции [1, 4, 29, 33, 34, 36, 58, 59]. В зависимости от длины волны микроволновое воздействие может направленно влиять на определенные типы химических и физических связей, что позволяет избирательно проводить те или иные реакции.

Таким образом, воздействие электромагнитных полей и излучений на растительные объекты приводит к развитию макроэффектов и микроэффектов.

К макроэффектам можно отнести визуально наблюдаемые эффекты, такие как:

- ускорение, либо замедление роста растения, его биомассы;
- изменение морфофизиологических параметров растений;
- уничтожение бактерий на поверхности семян.

В качестве примеров макроэффектов следует привести ускорение прорастания семян томата [60], пшеницы [2, 61] после их обработки стационарным магнитным полем различной интенсивности; увеличение скорости роста, изменения морфометрических параметров проростков сахарной свеклы, укропа, томата, огурцов вследствие воздействия на них переменного электромагнитного поля [1, 2, 62, 63].

Микроэффекты являются следствием воздействия магнитного поля или излучения на растения на уровне живой клетки, что вызывает процессы, происходящие во внутренних органах растений, приводит к протеканию физических, а также сложных адаптационных биохимических процессов, приводящих к следующим морфологическим и структурным изменениям:

- изменение структуры различных приповерхностных и поверхностных слоев семян растений;
- уменьшение плотности, повышение проницаемости семенных покровов;
- усиление скорости образования и рост активности гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов;
- ускорение скорости клеточного деления;
- изменениям молекулярного строения клеточных мембран;
- активация процессов роста и развития клеток.

Макроэффекты и микроэффекты взаимосвязаны и взаимозависимы, причем микроэффекты управляют макроэффектами.

В качестве примера исследования, в котором прослеживается связь макро- и микроэффектов можно привести работу Н.И. Богатиной [48], посвященную изучению влияния магнитного поля с напряженностью в интервале 2×10^{-4} –1 Э на три фактора роста семян гороха: длину стебля и корня, сухую массу и митотический индекс гороха. При этом были установлены макроэффекты: достоверное удлинение стеблей в полях напряженностью 0.3–0.4 Э; удлинение ростков при $H = 5 \times 10^{-3}$ Э, их укорачивание — при $H = 2 \times 10^{-2}$ Э. Микроэффекты заключались в особенностях развития клеточного строения рас-

тений. При рассмотрении структуры клеток под микроскопом, была установлена зависимость количества митозов от величины магнитного поля. Изучали зависимость количества митозов (метафаз и анафаз) на 100 клетках. Для полей 0.2 Э митотический индекс достигал ~7%, в полях 0.3–0.5 Э этот индекс резко снижается вдвое. Анализ митотического индекса корешков под действием магнитного поля показал, что основному влиянию подвергаются дифференцированные клетки, находящиеся в фазе растяжения. Магнитное поле равномерно распределяет хроматин по клетке, оказывает влияние на изменение амплитуды и суточного ритма процесса клеточного деления, либо на его перераспределение между корнями и стеблями. Магнитное поле влияет на растяжение клетки, на процессы поглощения воды, приводит к изменению в кинетике процессов клеточного деления в корнях, в результате действует на изменение амплитуды и периодики ритмов роста.

Низкоинтенсивное электромагнитное поле СВЧ-излучения, воздействуя на поверхность семян люпина *Lupinus angustifolius L.* сорта “Першацвет”, приводит к увеличению проницаемости покровов семян люпина за счет изменения строения алейронового слоя, увеличивает скорость набухания, общую активность амилаз, что обеспечивает макроэффекты: рост всхожести и прорастания семян, изменение морфометрических показателей на ранних этапах прорастания [64].

Магнитно-импульсная обработка (МИО) зараженной вирусом TBRV малины сорта Геракл с помощью прибора СМИ-5 импульсами с индукцией от 7 до 26.4 мТл, при сканировании частотой в диапазоне 3.2–51.2–3.2 Гц и экспозиции от 8 до 48 мин, приводит к таким макроэффектам, как обеззараживание поверхности путем уничтожения вирусов, так и изменение элементарного состава эксплантов малины [57, 65, 66]. В результате действия МИО у эксплантатов малины отмечали количественное изменение состава химических элементов. Наблюдали увеличение содержания массы кислорода (7 мас. %), азота (18%), кремния (180%) и марганца (на 211%) при снижении железа (в 5.6 раза) калия (на 47%), кальция (50%), натрия (70%) цинка (в 3 раза), меди кобальта и никеля (в 2 раза). Содержание элементов нелинейно зависело от длительности воздействия магнитно-импульсной обработки. При этом микроэффекты заключаются в изменении структуры клеточных мембран и их проницаемости для разных ионов [66].

Показатели эффективности действия ЭМП на растения основаны на анализе качественных и ко-

личественных параметров. Качественный параметр характеризует направленность воздействия, количественный параметр — величину, на которую происходит изменение того или иного параметра культуры. Последний можно определить как “коэффициент эффективности”.

МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СЕМЕНА НА РАННИХ СТАДИЯХ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЯ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МБЭ

При оценке эффективности энергетического воздействия на растительные системы обычно рассматривают несколько индивидуальных показателей, каждый из которых характеризует МБЭ на определенном этапе развития растения. При этом, на разных этапах роста растения коэффициенты эффективности МБЭ обусловлены разными механизмами энергетического влияния [13, 29, 32, 67–70]. Такими этапами являются: стадия онтогенеза, характеризующая всхожесть и энергию прорастания семян; стадия формирования корневой системы, роста и изменения формы корня; стадия развития стеблей и листьев, изменения морфофизиологических параметров растения, его биомассы. Например, предпосевная обработка семян на стадии онтогенеза создает эффект (параметр эффективности) стимуляции прорастания семян, формирования корневой системы в темновом периоде, в зависимости от параметров электромагнитных полей [71–75].

На стадии онтогенеза показатель эффективности МБЭ принято оценивать как показатель всхожести и энергии прорастания семян в процентах по отношению к контрольным необработанным образцам. Например, при обработке семян подсолнечника сорта “Бузулук” в лаборатории “Проблем природных и новых материалов” при ФГБОУ ВПО Кубанского государственного университета (Южный научный центр РАН), электромагнитным полем низкой частоты (НЧ ЭМП), равной 16 Гц при напряженности магнитного поля $H=400$ А/м, и времени воздействия $t=20$ мин, всхожесть опытных образцов превысила контроль на 18%. Воздействие частотой $f=22$ Гц привело к увеличению средних длин корней и ростков до 32 и 10% от контроля соответственно. При этом увеличение значения всхожести семян составило 98% при обработке частотой 16 Гц и 83% — частотой 22 Гц [39]. При действии на семена подсолнечника сорта “Лакомка” и семена сои сорта “Вилана-Элита” магнитным полем напряженностью $H=100$ А/м, при использовании частоты $f=1$ кГц наибольшего эффекта достигали 26% относительно

контроля, при использовании $f = 5$ кГц на 28%, и $f = 10$ кГц на 35% [39]. Для семян сои зависимость всхожести от времени воздействия ЧМ ЭМП с несущей частотой 1, 5, 10 кГц и модулирующей частотой 15 Гц (напряженность магнитного поля составляла $H = 100$ А/м) максимальная всхожесть семян увеличивалась на 23, 20 и 20% для частоты несущей $f = 1, 5$ и 10 кГц соответственно [39].

На примере воздействия УФ-облучения показано, что на стадии роста растения скорость формирования стеблей и листьев зависит от эффективности поглощения энергии, ее преобразования в стадии биоконверсии [73, 74]. Эффект влияния излучения, поступающего к растениям, определяется той частью общей энергии солнечного оптического излучения, которая потенциально использовалась на фотосинтез, формирование и рост растения.

Как показали экспериментальные данные, низкочастотное, менее 1 кГц, магнитное поле в биологических тканях действует на мишени атомно-молекулярного масштаба, на структурные составляющие клетки. С одной стороны, механизм МБЭ зависит от природы растения и параметров электромагнитного поля. С другой стороны, высокая чувствительность семян растений к воздействию НЧ ЭМП связана со способностью магнитного поля оказывать влияние на метаболизм растений.

Как было показано в работах [67, 73–77] основными процессами жизнедеятельности растений, в которых проявляются магнитные эффекты, является синтез главных энергоносителей в клетках — АТФ и ДНК. В растениях эти процессы представляют анаболические реакции в метаболизме. При облучении семян внешнее магнитное поле, накладываясь на собственные магнитные моменты прецессирующих спинов электрона, свободного радикала, на ядерный магнитный момент, орбитальный магнитный момент, локализованные в клетке растения, изменяет ориентацию спинов и, в результате, оказывает влияние на механизм и константы скоростей химических реакций, приводят к реализации химических стадий биохимических процессов.

Параметры магнитных полей определяют эффективность как положительного, так и отрицательного действия на развитие и рост растений. Внешний поток энергии электромагнитного поля может вызвать изменение алгоритма процессов жизнедеятельности растений в случае, когда действие поля накладывалось на эндогенные ритмы растительных объектов, что, в зависимости от условий и характера воздействия, может привести как к стимуляции их роста, так и к его угнетению.

Например, в длинноволновой области ($\lambda > 680$ нм) обнаружено падение квантового выхода. Обнаружен и исследован эффект увеличения квантового выхода фотоиндуцированных изменений потенциала покоя при освещении двумя монохроматическими лучами. Спектр действия эффект по структуре близок спектру действия эффекта Эмерсона (зависимость роста и развития любого растения от длин получаемых им световых волн). Приведенные результаты показывают тесную связь протекающих фотоиндуцированных процессов внутриклеточного метаболизма с пигментной системой растения и в целом с процессом фотосинтеза.

Особенности влияния ЭМП на процессы развития корневой системы включают проявление магнитотропизма [78–83], что выражается в виде:

- изгибания стебля или корня растения в процессе роста под действием постоянного (естественного или искусственного) магнитного поля;
- зависимости направления роста корневых волосков от полюсов магнитного поля;
- наличия автономного и симбиотического способов адаптации корневых волосков, проявление их разнотропности.

Направление магнитотропизма определяется физиологическими особенностями растения и расположением его относительно вектора напряженности магнитного поля. Например, первичный корешок кукурузы при прорастании изгибается в сторону южного магнитного полюса, корешок кресс-салата — по направлению градиента магнитного поля. Магнитотропизм определяет ориентацию корневых систем сельскохозяйственных растений — пшеницы, овса, сахарной свеклы, редиса [78–83].

На стадии онтогенеза внутренние процессы, протекающие в клеточных структурах семян растений под действием ЭМП, осуществляются по макроскопическому и молекулярному механизмам.

Макроскопический механизм имеет место в процессах, протекающих с участием частиц: митохондрий, мембран и т.д. В случае, если эти частицы обладают большой анизотропией магнитной восприимчивости, то энергия их взаимодействия с постоянным магнитным полем оказывается сравнимой с тепловой энергией ($E \sim kT$). В этом случае частицы будут ориентироваться или деформироваться в магнитном поле, что приводит к изменению их свойств и реакционной способности. Магнитные эффекты такого типа значимы лишь в сильных и долгоживущих магнитных полях.

Молекулярный механизм сводится к влиянию внешнего магнитного поля на скорость химических

процессов, в которых зарождаются и участвуют радикалы, ион-радикалы, парамагнитные частицы. Этот механизм является более действенным, вносящим больший вклад в магнитные эффекты [34–38].

Установлено, что стимулирование семян повышает электропроводность растительных тканей на 10–14% и улучшает ионообменные реакции, усиливает проницаемость биологических мембран, водопоглощение и резервные возможности семян к самозащите. Это впоследствии способствует усилению синтетических процессов растений, улучшая посевные качества семян (энергию прорастания, полевую всхожесть). При этом увеличивается площадь листовой поверхности, кустистость и болезнеустойчивость растений.

Исследования закономерностей воздействия ЭМП сверхнизкой частоты на семена пшеницы и кукурузы показали, что в первые часы набухания семян наблюдается высвобождение эстераз и изменение pH. В период образования корней происходит стимуляция их роста. На поздних сроках ЭМП влияет лишь на проростки. Непрерывная обработка ЭМП в течение нескольких суток приводит к торможению роста проростков и общему снижению всхожести семян. Эти результаты объяснены за счет воздействия поля на высвобождение белков, влияющих на стадии реализации генетической программы.

При рассмотрении вероятных механизмов воздействия ЭМП на биологические системы исходят из того, что одними из наиболее чувствительных к внешним воздействиям процессов являются переходы различных белков в клетках, в частности периферических, из связанного на мембранах состояния в водную среду. Подобные однонаправленные процессы происходят на определенных стадиях выхода семян из состояния покоя. Такие переходы белков из-за роста числа степеней свободы для белковых групп в водной среде и соответственно энтропии системы должны быть связаны с малым изменением свободной энергии. Они могут быть вызваны чувствительными к влиянию ЭМП локальными изменениями pH или ионной силы, или концентрации ионов Ca^{2+} . Причем данные моделирования показывают, что эффекты ЭМП в области низких частот (от 0.1 до 100 Гц) могут быть существенно усилены за счет нелинейных процессов в примембранном слое [84, 85]. Одной из возможных причин неадекватного ответа биологических объектов на действие слабого ЭМП низких частот может быть наличие собственных колебаний проводимости

в воде, лежащих в этом диапазоне. Большинство биополимеров функционируют в водной среде, взаимодействие составляющих их мономеров определяет пространственную конфигурацию макромолекул. В связи с этим эффекты изменения структуры воды вблизи молекул растворенных веществ существенным образом будут отражаться на конфигурации макромолекул, в процессах активного транспорта крупных молекул через мембрану посредством пермеаз, или ионов через мембрану [85–88]. Это значит, что молекулы и ионы проходят через мембрану с различной скоростью. Это свойство определяет плазматическую мембрану как осмотический барьер. Максимальной проникающей способностью обладают неполярные простые вещества, например, азот, кислород; значительно медленнее проходят сквозь мембрану полярные частицы, такие, как вода, и практически не проходят заряженные частицы — ионы. Транспорт веществ через мембрану клетки осуществляется диффузией через липидный бислой, или посредством двух классов мембранных белков — переносчиков или каналов. Транспорт с помощью переносчиков может быть пассивным или активным [89]. В последнем случае требуется источник дополнительной энергии.

Таким образом, энергетически восприимчивыми для семян сельскохозяйственных культур являются именно физические процессы. Эти процессы сопровождают жизнедеятельность клетки, обусловленную диффузионными факторами, процессами переноса зарядов, воды и минеральных веществ, растворенных в клетке, через клеточные мембраны. Например, в работе [90] на основании анализа результатов исследования влияния магнитного поля на транспорт ионов в клетке растений, установлена взаимосвязь изменения концентрации ионов в клетке с параметрами магнитного поля, а также определено влияние характеристик магнитного поля на скорость диффузии минеральных элементов и воды. Если между растворами с различной концентрацией ионов разместить мембрану, то возникает диффузионный потенциал, величину которого определяют по уравнению Гендерсона:

$$\Phi = \frac{RT(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{F(U_1^i - V_1^i) - (U_2^i - V_2^i)} \ln \frac{U_1^i + V_1^i}{U_2^i + V_2^i},$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T — температура раствора, К; F — число Фарадея, Кл/моль.

Под действием магнитного поля возрастает ток, который проходит через клеточную мембрану растения. Сила тока зависит от диффузионного потен-

циала, градиента и величины магнитной индукции, а также скорости движения семян в магнитном поле.

Это приводит к увеличению концентрации минеральных веществ, принимающих участие в химических реакциях, следовательно, возрастает их скорость [90]. Установлена взаимосвязь изменения концентрации ионов в клетке растения при магнитной обработке и параметров магнитного поля. Важным фактором для проявления магнитоэффективности семян растений является влияние магнитного поля на транспорт ионов в клетке растений. В настоящее время считается, что транспорт элементов питания в клетку осуществляется двумя автономными механизмами — пассивным движением веществ по электрохимическому градиенту и их активным переносом против электрохимического градиента [90, 91].

Транспорт обеспечивает эффективность массообмена между клеткой и межклеточной средой. В свою очередь эффективность массообмена определяется скоростью переноса ионов вещества через поры мембраны и зависит от размера пор, концентраций веществ, вязкости, подвижности и других материальных свойств среды по обе стороны мембраны. Как отмечено в литературе [90, 91] при воздействии ЭМП на мембрану в ней возникают акустические колебания с частотой, соответствующей частоте поля.

В силу того, что мембрана поляризована, акустические колебания вызывают внутриклеточные электрические колебания протоплазмы с той же длиной волны. Имеет место и обратный механизм — электромагнитная волна вызывает в клетке электрические колебания (перемещения зарядов у поверхности мембраны), сопровождающиеся деформацией мембраны и соответственно возникновением акустических колебаний с длиной волны, равной длине электромагнитной волны в клетке. При этом в обоих случаях меняются радиус пор мембраны и, как следствие, величина ионных потоков [92, 93]. По литературным данным ЭМП приводит к разрыхлению структуры, лежащей снаружи от плазматической мембраны целлюлозной клеточной стенки и очистке пор и плазодесм от закупорок, облегчая транслокацию веществ. Могут изменяться также энзиматическая активность, конформационная динамика белков, вязкость липидов, являющихся составными компонентами мембран и протоплазмы клетки. Отмечено также возникновение внутриклеточных магнетофоретических смещений крахмалосодержащих структур, а также цитопластических ионных токов.

Вопрос влияния электрических полей на живые клетки является предметом многочисленных исследований. Электрические поля являются нормальным фактором функционирования большинства биологических мембран. Вместе с тем электрические поля высокой напряженности вызывают качественно новые явления. В ранних работах с клетками водорослей было найдено, что гиперполяризация клеточной мембраны до некоторого критического значения потенциала вызывает резкое увеличение трансмембранного тока — явление, аналогичное электрическому пробоя диэлектриков. Однако в случае клеточных мембран пробой был полностью обратимым: при реполяризации клетки низкая проводимость мембраны восстанавливалась, а само явление электрического пробоя можно было наблюдать неоднократно. Нарушение стабильности мембран в сильных электрических полях подробно изучено на модельных системах — бислойных липидных мембранах. При действии на суспензии клеток импульсных электрических полей высокой напряженности (импульсы длительностью от нескольких микросекунд до нескольких миллисекунд при напряженности поля в несколько кВ/см) отмечены нарушения проницаемости клеточных мембран и гибель клеток [92–98]. Электростимулируемый лизис клеток был продемонстрирован для бактерий, дрожжей, эритроцитов и протопластов. Нарушение барьерных свойств мембраны обусловлено индукцией в электрическом поле трансмембранного потенциала величиной до 1 В. Тщательный контроль параметров электрической обработки клеток позволяет вызывать обратимое повышение проницаемости клеточных мембран (электропорацию) с целью введения в клетки биологически активных веществ и чужеродных генов, что открывает широкие возможности для применения электрических полей в молекулярно-генетических и биотехнологических исследованиях. Наряду с порацией мембран, электрические поля способны индуцировать слияние клеток, что может быть использовано для получения гетерокарионов и гибридов. Кроме того, воздействие электрических полей может активировать функцию мембранных белков, стимулировать протекание клеточных процессов, вызывать морфологические изменения, такие как формирование клеточных отростков или локальных сферических вздутий мембран (блебы) на поверхности клеток. Эффекты, вызываемые действием электрических полей на клеточные мембраны, могут быть классифицированы следующим образом: 1) электропорация, 2) электрослияние, 3) движения в электрическом поле (электрофорез, диэлектрофорез и элект-

тровращение), 4) деформация мембран, 5) электро-трансфекция, 6) электроактивация мембранных белков [92–97].

Обработка семян градиентным магнитным полем оказывает влияние на процесс водообмена с окружающей средой, на водопоглощение и связанное с ним набухание частей семян, с происходящими на его фоне метаболическими и структурными изменениями [98, 99].

Таким образом, при установлении оптимальной эффективности воздействия ЭМП на растительные системы следует рассматривать способность семян, зерна и самого растения воспринимать энергию МП и перерабатывать ее, приводя к реализации того или иного микро- и макроэффекта на качественном и количественном уровнях.

РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ РАСТЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

При установлении причинно-следственных связей между характером воздействия ЭМП на растения, его эффективностью и откликом растений на это воздействие помимо законов воздействия энергии и связанных с ними факторов физической природы следует выделить факторы биологической природы. Последние заложены в химическом составе клеточных структур растений и определяют особенности биохимических процессов, характеризующих жизнедеятельность клеток [100].

Полное описание эффективности воздействия комплексных магнитных и электромагнитных полей на растительные системы требует учета закономерностей их воздействия на процесс метаболизма или обмена веществ в растениях, складывающихся из двух типов реакций — анаболических, включающих процессы синтеза, ассимиляции, реакции восстановления и замещения, которые осуществляются с затратой энергии и катаболических, включающих процессы деградаци, диссимиляции, реакции расщепления (гидролиз, фосфоролиз) и окисления, которые протекают с выделением содержащейся в них свободной химической энергии.

Живой организм клетки растения функционирует как саморегулирующая система благодаря многочисленным чувствительным механизмам, которые “выявляют” сдвиги концентраций и компенсируют их, возвращая к норме [101, 102]. При изменении условий стационарного состояния в открытой системе развиваются процессы, направленные на сохранение свойств системы — динамическая стабилизация стационарного состояния. Управление и

регуляция биохимических процессов осуществляется с помощью ферментативных систем. Синтез ферментов (белков) контролируется генетическими факторами, т.е. определен наследственностью. В то же время в живых организмах обмен веществ неразрывно связан с обменом энергии между клеткой и средой [101, 102]. При внесении энергии в ходе электромагнитного облучения в растении возбуждается функция обмена клеточной информацией, включается восприятие клеткой сигналов от внешних раздражителей (что приводит к изменению функциональной активности клетки) и передача сигналов о происшедших переменах клетки в окружающую среду. Воздействие электромагнитного поля может привести к различному (индивидуальному) изменению в сложном процессе жизнедеятельности разных клеток.

На рост растений оказывают влияние продукты жизнедеятельности других растений (явление аллелопатии), микроорганизмов (антибиотики, регуляторы роста) и факторы внешней среды, среди которых — свет, температура, состав газовой атмосферы, минеральное питание, различные органические вещества, синтезируемые в растении в ходе его роста и развития. В проявление магнитобиологических эффектов в растениях вносит вклад каждый из указанных факторов. Характер влияния магнитного поля на растения изменяется в зависимости от изменения состава и структуры растительной клетки, происходящего под действием окружающей среды.

Управление и регуляция биохимических процессов осуществляется с помощью ферментативных систем. Важно, что синтез ферментов, белков, редуцируемых сахаров контролируется генетическими факторами [101, 102].

Исследование влияния предпосевного воздействия низкочастотными магнитными полями: постоянным, переменным, модулированным на стимулирующий эффект клубней картофеля [103–109] показало, что магнитобиологический эффект обусловлен ростом ферментативной активности в клетках, который обеспечивает нормальное функционирование органа и реализацию его генетического потенциала [103–108]. Аналогичные выводы были сделаны для предпосевной обработки переменным магнитным полем семян, кукурузы, пшеницы, ячменя и др. культур [110–115].

Величина МБЭ от воздействия на стадии онтогенеза обусловлен активностью фермента, например α - или γ -амилазы, его количеством, которое катализирует превращение определенного количества субстрата, например гидролиз крахмалсодержащего

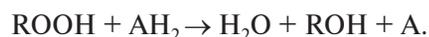
вещества, в единицу времени. Каталитическая активность ферментов сильно зависит от внешних условий, среди которых первостепенное значение имеют температура и pH среды. Повышение температуры в интервале 0–50°C обычно приводит к плавному увеличению ферментативной активности, что связано с ускорением процессов формирования фермент-субстратного комплекса и всех последующих событий катализа [100, 101]. При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается примерно вдвое (правило Вант-Гоффа). Однако дальнейшее повышение температуры (> 50°C) сопровождается увеличением количества инактивированного фермента за счет денатурации его белковой части, что выражается в снижении активности. Каждый фермент характеризуется температурным оптимумом — значением температуры, при котором регистрируется наибольшая его активность. Зависимость активности ферментов от значения pH среды имеет сложный характер. Для каждого фермента характерен оптимум pH среды, при котором он проявляет максимальную активность. При удалении от этого значения в ту или другую сторону ферментативная активность снижается. Это объясняется изменением состояния активного центра фермента (уменьшением или увеличением ионизации функциональных групп), а также третичной структуры всей белковой молекулы, которая зависит от соотношения в ней катионных и анионных центров. Большинство ферментов имеют оптимум pH в области нейтральных значений. Однако есть ферменты, проявляющие максимальную активность при pH 1.5 (пепсин) или 9.5 (аргиназа). Зависимость ферментативной активности от pH определяется значениями pK ионизированных групп белковой молекулы [100, 101].

Активность ферментов подвержена значительным колебаниям в зависимости от воздействия ингибиторов (веществ, частично или полностью снижающих активность) и активаторов (веществ, увеличивающих активность). Их роль выполняют катионы металлов, некоторые анионы, переносчики фосфатных групп, восстановительных эквивалентов, специфические белки, промежуточные и конечные продукты метаболизма.

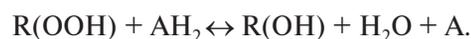
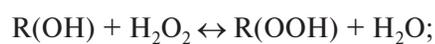
Одним из продуктов является пероксидаза. Пероксидаза катализирует реакцию, где в качестве ROOH может быть пероксид водорода HOOH или органические перекиси, т.е. она высокоспецифична в отношении акцептора водорода, и совсем не специфична в отношении донора водорода. Подвергаться окислению могут многочисленные фенолы, аминофенолы, диамины, индофенолы, аскорбат и

некоторые аминокислоты. Таким образом, пероксидаза является ферментом, обладающим относительной специфичностью.

Механизм действия пероксидазы может быть описан следующим образом:



Пероксидаза с перекисью водорода образует промежуточное комплексное соединение.

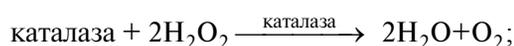


Обычно препарат пероксидазы относительно устойчив: нагревание при 85°C в течение 30 мин инактивирует фермент только на 50%. Для увеличения лежкости и сохранности перерабатываемых пищевых продуктов необходимо удалить или ингибировать или инактивировать пероксидазу. В связи с тем, что пероксидаза устойчива к действию повышенных температур, ее инактивация представляет определенные трудности.

При ферментации чая и табака пероксидаза способствует образованию окрашенных и ароматизированных компонентов наряду с полифенолоксидазой.

Удаление пероксидазы с H₂O₂ осуществляют два класса ферментов:

каталаза и пероксидаза



Значительное влияние на механизм действия различных ферментов оказывает излучение миллиметрового диапазона. Реакции растений, МП КВЧ-воздействия, связаны с наличием целлюлозной оболочки у клеток, которая отсутствует у животных клеток [116]. КВЧ-излучение способно как стимулировать, так и подавлять активность пероксидазы и глутатиона различных модельных объектов при различных экспозициях. В результате воздействия КВЧ-излучения изменяются характеристики межклеточных мембран, благодаря чему происходит замедление реакций растительных клеток.

КВЧ сигналы в зависимости от частоты ускоряют те или иные биохимические реакции, влияя на ферментативную активность. Излучаясь во внешнее по отношению к клетке пространство, КВЧ сигналы позволяют установить, усилить или ослабить межклеточную связь и взаимодействие. Они влияют на дифференцировку клеток. Интенсивность генери-

руемых и излучающихся КВЧ сигналов зависит от размеров элементов белковых подструктур (числа вошедших в них белковых молекул).

Следует отметить, что в последние годы получила свое развитие гипотеза о ключевой роли, содержащейся в биологических объектах воды, в восприятии ими внешнего низкоинтенсивного ЭМП, поскольку электромагнитное излучение может влиять на слабые связи (водородные, полярные, гидрофобные), которым принадлежит ведущая роль в поддержании конформации биологических молекул и надмолекулярных структур [98]. Исследования действия фотостимуляции и низкоинтенсивного ЭМИ на воду, сухие семена, семена в воде, на проростки пшеницы и кукурузы, проведенные в работе [98], продемонстрировали наличие памяти воды на изменение количества водородных связей и свободных радикалов, удлинение времени релаксации протонов воды, накопление энергии и переориентацию дипольных молекул воды, влияющую на энергетический обмен, АТФазную активность и структуру ДНК, на разность потенциалов клеток, выход белков и энзимов из семян. Через модификацию слабых взаимодействий, облучение объекта может привести к изменению гидратных оболочек биологических макромолекул и физико-химических свойств мембран, к развитию процессов массопереноса и массообмена на границе раздела фаз, активности каналов образующих белков, каталитических свойств ферментов, к структурным нарушениям ассоциативно-диссоциативного характера органических водных растворов и др.

Один из механизмов, способствующих концентрации энергии, связан с кластерной природой воды, молекулы которой объединены между собой сеткой водородных связей. Важно отметить, что наложение энергии из внешней среды может приводить к нарушению этой системы, созданию другой, способной к накоплению энергии [117].

Роль воды, содержащейся в клеточных структурах семян растений, обусловлена тем, что вода в растении может быть в свободном состоянии, в кластерах, связанных водородной связью, в виде ионов в клетках растений. При электромагнитной обработке растения, молекулы воды в клетке, получив дополнительную энергию, могут играть роль инициатора окислительной деструкции макромолекул, например, белков, сахаров и т. д., таким образом вызывать окислительный стресс, подавлять процессы роста клетки и растения в целом.

Таким образом, характер влияния воды на эффективность воздействия облучением зависит от

поглощенной энергии, природы клетки, содержания воды и ее состояния и структуры в клетке.

Установлено, что стимулирование семян повышает электропроводность растительных тканей на 10–14% и улучшает ионообменные реакции, усиливает проницаемость биологических мембран, водопоглощение и резервные возможности семян к самозащите. Это впоследствии способствует усилению синтетических процессов растений, улучшая посевные качества семян (энергию прорастания, полевую всхожесть). При этом увеличивается площадь листовой поверхности, кустистость и болезнеустойчивость растений [118].

Заметную роль в накоплении биомассы и увеличении коэффициента размножения играет качество семенного материала, условия окружающей среды [114]. Проведена оценка величины эффекта усиления электрического поля в области частот 100 Гц и ниже. В процессе дыхания происходит окислительный распад веществ, (продуктов фотосинтеза), при этом освобождается заключенная в них энергия, часть которой вновь локализуется в молекулах АТФ и может использоваться в процессе жизнедеятельности. Более 50% энергии окисления превращается в теплоту и в этой форме выделяется в окружающую среду. Таким образом, осуществляется обмен энергией между клеткой и средой. Привнесение энергии в ходе электромагнитного облучения в растение возбуждает функцию обмена клеточной информацией, включает восприятие клеткой сигналов от внешних раздражителей (что приводит к изменению функциональной активности клетки) и передачу сигналов о происшедших переменах клетки в окружающую среду. Как видно воздействие электромагнитного поля или облучения может привести к тому или иному изменению в сложном процессе жизнедеятельности разных клеток [100–103].

Например, в процессе фотосинтеза клетки растений поглощают электромагнитную энергию солнца и превращают ее в химическую форму аденозинтрифосфата (АТФ). С участием АТФ осуществляется механическая работа (например, движение цитоплазмы), транспорт веществ, биосинтез структурных компонентов клетки и регуляторных веществ — белков, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот и т. д. Механизмы, обеспечивающие передачу сигналов об изменениях окружающей среды, также требуют энергии — АТФ превращается в электрическую (биопотенциалы) или световую (биохемилюминесценция), которые вновь высвобождаются в среду.

В процессе роста и развития семена растений, их корневая система, стебли и листья накапливают

в своих клетках различные вещества, включая ферменты, фитогормоны, ауксины, цитокинины, гиббереллины и т.д. Функции этих веществ определяют этап развития растения в зависимости от условий роста. Большую роль в неопределенности проявления МБЭ из-за неоднозначности воздействия на растения электромагнитного излучения, играет тот факт, что растения являются источниками биологически активных веществ, липидов и пептидов, фитогормонов и индукторов защитных реакций [119–123]. Наличие таких веществ неизбежно будет вносить свой вклад в эффективность воздействия электромагнитными полями и излучениями, причем этот вклад будет определяться характером влияния каждого из активных веществ на жизнедеятельность клетки. Так, на ранних стадиях онтогенеза наблюдаемые эффекты обусловлены действием непосредственно в клетке: ингибиторов и стимуляторов роста, вызывающих линейный или массово-объемный рост растений, а также веществ, инициирующих окислительный стресс. Например, стресс возникает, когда дозировка УФ-В излучения превышает уровень, допустимый для активного роста и развития растения [11, 12, 23].

Особый вклад в функционирование клетки вносят мембранотропные, гомеостатические, тканеспецифические биорегуляторы (МГТБ), которые отличаются способностью влиять на основные биологические процессы: адгезию, дифференцировку, апоптоз, миграцию и пролиферацию клеток. Причем биологическая активность характеризуется наличием тканевой, но отсутствием видовой специфичности и проявляется наиболее ярко в сверхмалых дозах 10^{-8} – 10^{-15} мг белка/мл. МГТБ включают биологически активную часть — пептиды и неактивную — высокомолекулярную компоненту — белки. Комплекс пептидов, выделенных из ткани растения, оказывает стимулирующее действие на рост культурных растений, но не обладает антимикробной активностью [124]. Большую роль играет масло зародышей пшеницы, полиненасыщенные жирные кислоты, белки, аминокислоты, витамины, антиоксиданты — токоферолы и каротиноиды. Содержание антиоксидантов создает антирадикальную активность масла зародышей пшеницы [125].

Под энергетическим действием происходит изменение активности основных гидролитических ферментов, и как следствие, изменение в процессах расщепления веществ эндосперма. Так, излучение несколько снижает общую активность амилаз, что наблюдается практически по всем культурам. Активность протеаз меняется разнонаправлено, но

преобладает усиление протеолиза. Доказано также, что под действием КВЧ-излучения происходит увеличение активности ферментов окислительно-восстановительного комплекса (каталазы и пероксидазы), причем степень этих изменений зависит от параметров воздействия.

Высокой биологической активностью обладают липиды, представляющие собой витамины и их предшественники, некоторые гормоны. Они участвуют в реакциях биосинтеза, поддерживают оптимальную активность ферментов, регулируют рост клеток и др. В молекулах липидов часто присутствуют ионные группы (PO_4^{3-} , NH_3^+) или полярные углеводные компоненты. В организме клетки липиды выполняют структурную (в составе биомембран), защитную, транспортную (характерна для липопротеинов, транспортирующих липиды), энергетическую и регуляторную функции. Липиды являются мишенью для воздействия энергии ЭМП, выполняют роль компактной и энергоемкой формы хранения энергии, что обусловлено большим содержанием в их молекулах С–Н-связей, при окислении которых выделяется большее количество энергии по сравнению с другими органическими молекулами.

Одним из механизмов регуляции системы врожденного иммунитета растений является активация синтеза разнообразных по структуре защитных пептидов, многие из которых обладают антимикробной активностью. В растениях защитные пептиды имеют различную локализацию, часто синтезируются в виде мультидоменных предшественников или образуются в результате ограниченного протеолиза, а также других способов деградации белков. Помимо антимикробной активности данные пептиды могут оказывать инсектицидное действие, ингибировать эндо- и экзогенные протеазы и α -амилазы, участвовать в доставке строительных и сигнальных гидрофобных молекул, влиять на работу ионных каналов. Благодаря этому пептиды системы врожденного иммунитета не только защищают растения от вирусов, бактерий, грибов и насекомых, но и повышают их устойчивость к различным видам абиотического стресса, а также принимают участие в регуляции их роста и развития. Защитные пептиды растений подавляют рост патогенных микроорганизмов.

В процессе жизнедеятельности каждой клетки растения образуется пероксид водорода, который является ядовитым веществом для нее. В то же время в каждой растительной клетке находится белок — фермент пероксидаза, который расщепляет пероксид водорода. Обработка клеток ЭМП оказывает

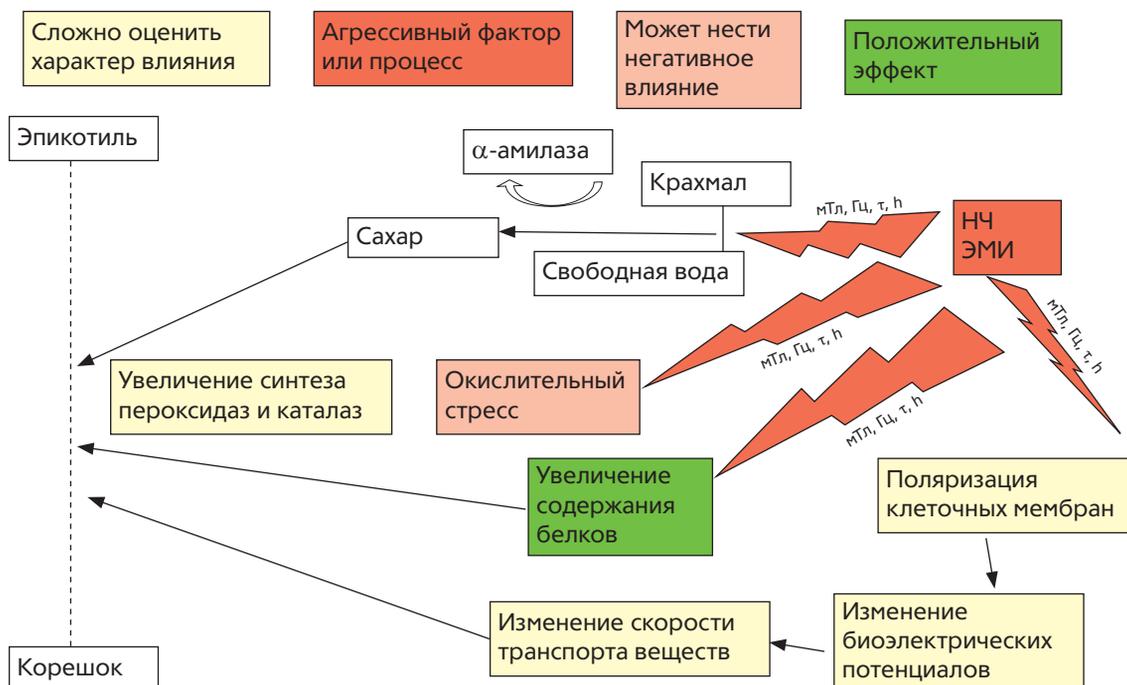


Рис. 1. Схема процессов, протекающих в семенах в результате их облучения низкочастотным электромагнитным полем на стадии онтогенеза и на стадии прорастания.

влияние на активность пероксидазы, изменяя механизм химической реакции дегидрогенезации С–Н-связей.

Так как растения являются источниками биологически активных веществ и пептидов, в частности, фитогормонов и индукторов защитных реакций, это играет большую роль в проявлении неоднозначности воздействия электромагнитных полей на их жизнедеятельность.

Суммировать данные, показывающие связь между различными факторами, определяющими характер воздействия на семена растений на примере НЧ ЭМИ позволяет схема на рис. 1. С помощью данной схемы авторы попытались описать процессы, происходящие в зерне в результате облучения низкочастотным магнитным и электрическим полями и оценить роль биохимических факторов клеточных структур растения в магнитоэффективности на стадии онтогенеза и на стадии прорастания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных, представленных в данном обзоре, позволяет более детально указать законы в характере реализации биологических воздействий, магнито-биологических эффектов, которые можно связать с проявлением следующих факторов:

- различные отклики биосистем на воздействия полей разной природы вследствие разных меха-

низмов физических и биохимических явлений, которые могут реализоваться в облученном растении;

- характер энергетического воздействия на растения: информативный или энергетический;
- природа мишеней воздействия в клетках и клеточных структурах растений;
- неоднозначность превращения энергии в растениях из-за их сложного многокомпонентного состава на уровне клеток, мембран и т.д.;
- перераспределение энергии, которая воспринимается клеткой и расходуется в том или ином биохимическом процессе;
- механизм и кинетика биохимического процесса, развивающегося в различных клетках разных органов растения, на который направлено энергетическое воздействие;
- величина минимальной напряженности магнитного поля, приводящей к ростковым изменениям;
- связь сезонных особенностей роста растений с изменением внешнего магнитного поля или проявлением внутренних эффектов, присущих растениям;
- роль режимов и условий обработки растений магнитным полем в функционировании отдельных органов и клеток растений.

При одной природе электромагнитных полей характер их воздействия на растения зависит от эффективной поглощенной дозы, энергию которой способны перерабатывать клетки. Однако процессы в которых поглощается энергия, поступившая от источника излучения, являются кинетическими, одни органы растений (ткани, клетки) более чувствительны к воздействию излучения и поглощенной дозе, другие менее чувствительны, отсюда разные скорости процессов, развивающихся в этих органах. Эти процессы, накладываясь друг на друга, приводят к тому, что зависимость суммарного эффективного воздействия от величины дозы имеет нелинейный характер зависимости от параметров поля или источника излучения.

Воспроизводимость с высоким процентом вероятности тех или иных явлений может наблюдаться лишь в строго определенных условиях применения энергетического воздействия, учитывая природу растения, его морфологию, состав и структуру клеток, энергетическую восприимчивость — те факторы, которые заложены не только типом, но сортом растения, его геномом. Факторы, приводящие к неоднозначности эффектов проявляющихся при воздействии ЭМП, связаны с многочисленностью процессов, которые вызывают энергетические воздействия одной и той же природы. Их можно подразделить на:

- химические, включающие реакции синтеза и окислительные, деструкционные; ферментативный катализ;
- деградация клеточных мембран, отсюда потеря контроля проницаемости, повреждение механизмов энергоснабжения биосинтеза;
- повышение чувствительности к экологическим стрессам;
- увеличение числа морфологически ненормальных отростков.

Отсюда одно и то же воздействие при облучении разных видов культурных растений приводит к разным эффектам физического воздействия. Главным фактором, определяющим эффективность энергетической обработки, является мишень воздействия ЭМП, условия энергетического воздействия и геном клетки.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет средств гранта по соглашению № 075-15-2022-1210 от 07.10.2022 г. с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по теме “Разработка технологии и оборудования для повышения

продуктивных свойств семян зерновых культур путем электромагнитного воздействия”, рег. № НИОКТР 122112100061-9 и рег. № ИКРБС И223022200098-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aksyonov S.I., Bulychev A.A., Grunina T.Y., Turovet-skii V.B.* // Biofizica. 1996. V. 41. № 4. P. 925.
2. *Kornarzynski K., Pietruszewski S.* // Intern. Agrophysics. 1999. V. 13. № 4. P. 457.
3. *Серегина М.Т., Орлов В.В., Масленникова Г.Л.* Эффективность предпосевной обработки семян овощных культур и кормовых корнеплодов физическими факторами. Л.: Агрофизический научно-исследовательский институт. 1988. 23 с.
4. *Pietruszewski S., Wojcik S.* // Intern. Agrophysics. 2000. V. 14. № 1. P. 89.
5. *Лященко А.К., Лихолат Т.В.* // Межд. Конгресс “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине”. 2000. 60 с.
6. *Калье М.И.* // Материалы II Международной научно-практической конференции “Дни науки-2006”. Днепропетровск, 2006. С. 2225.
7. *Калье М.И.* // Научные труды Нижегородской ГСХА (Агрономия). Н. Новгород, 2006. С. 151.
8. *Цугленок Н.В., Юсупова Г.Г., Головина Т.А.* // Проблемы развития энергетики в условиях производственных преобразований. Ижевск, 2003. Т. 1. С. 211.
9. *Кондратьев И.А.* // Зерновое хозяйство. 2003. № 3. С. 26.
10. *Халилов Р.И., Гольдфельд М.Г.* // ДАН СССР. 1992. Т. 325. № 3. С. 609.
11. *Jansen M.A.K., Gaba V.* // Trends Plant Sci., 1998. V. 3. No 4. P. 131.
12. *Дубров А.П.* Генетические и физиологические эффекты действия ультрафиолетовой радиации на высшие растения. М.: Наука, 1998. 224 с.
13. *Бобрышев Ф.И., Стародубцева Г.П., Попов В.Ф.* // Земледелие. 2000. № 3. С. 45.
14. *Спиров Г.М., Савостин С.В., Лукьянов Н.Б., Шлепкин С.И., Климкин В.И., Селемир Н.М.* Применение электрического поля коронного разряда для стерилизации и обеззараживания посевного материала / под. ред. Н.М. Селемира, Г.М. Спирина, В.И. Карелина. Высокоинтенсивные физические факторы в биологии, медицине, сельском хозяйстве и экологии. Труды международной конференции. Саров, 26–28 апреля 2004 г. Из-во: Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 278.
15. *Алтухов И.В., Федотов В.А.* // Ползуновский вестник. 2011. № 2/1. С. 156.
16. *Алтухов И.В.* // Вестник Иркутской Государственной сельскохозяйственной академии. 2012. № 50. С. 123.

17. Киселева Т.А. Влияние γ -радиации на рост, развитие и биохимические показатели проростков ячменя. Экология и охрана окружающей среды. Тез. докл. науч.-практич. конф. Пермь. 1995. С. 64.
18. Дорошкевич С.Ю., Артемов К.П., Терещенко Н.Н., Зюбанова Т.И., Воробьев М.С. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С.326.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321040069>.
19. Али-Заде Г.И. // Современные проблемы науки и образования. 2009. № 4. С. 18.
20. Сафаралихонов А.Б., Акназаров О.А. // Известия академии наук Республики Таджикистан. 2011. № 3. С. 7.
21. Крюков А.Е., Гончарова Л.И., Цыгвинцев П.Н. // Плодоводство и ягодоводство России. 2012. Т. 33. № . С. 222–228.
22. Сафаралихонов А.Б., Акназаров О.А. // Доклады академии наук Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 8. С. 666.
23. Михайленко И.М., Канаш Е.В., Тимошин В.Н. // Сельскохозяйственная биология. 2014. № 1. С.17.
24. Щербаков Л.В. // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2004. № 1–2. С. 43.
25. Kuzmanova M., Ivanov S., Nankova V., Markov M. // Bioelectrochemistry and Bioenergetics. 1994. V. 35. № 1–2. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/0302-4598\(94\)87011-X](https://doi.org/10.1016/0302-4598(94)87011-X)
26. Шиян А.А. // Биофизика. 1996. Т. 46. № 3. С. 765.
27. Буланова К.Я., Лобанок Л.М. Сахаровские чтения 2015 года: экологические проблемы XXI века: материалы 15-й междунар. науч. конф., 21–22 мая 2015 г., г. Минск, Республика Беларусь / под ред. С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2015. С. 110.
28. Ксенз Н.В., Качеишвили С.В. // Механизация и электрификация сел. хоз-ва. 2000. № 5. С. 30.
29. Александров Б.Л., Александров А.Б., Курзин Н.Н. // Труды КубГАУ, 2007. № 5 (9). С. 197.
30. Курзин Н.Н. // Труды КубГАУ. 2008. № 1(10). С. 215.
31. Костин В.И. // Русские высокие технологии. 2008. URL: <http://skutis.ucoz.ru/publ/26-1-0-46>.
32. Александров Б.Л., Александров А.Б., Курзин Н.Н. // Труды КубГАУ. 2012. № 3 (36). С. 308.
33. Савченко В.В. // Вестник ВИЭСХ. 2013. № 4 (13). С. 12.
34. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 1. С. 1.
35. Vichachenko A.L. “Magnetic Isotope Effects in Chemistry and Biochemistry”. New York: Nova Science Publishers, 2009. 153 с.
36. Дроздов А.В., Нагорская Т.П. // Биофизика. 2010. Т. 55. № 4. С. 740.
37. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н., Котровская Т.И. // Биомедицинские технологии и электроника. 2002. № 10. С. 42.
38. Бинги В.Н., Савин А.И. // Успехи физических проблем. 2003. Т. 173. № 3. С. 265.
39. Барышев М.Г., Васильев Н.С., Куликова Н.Н., Джимак С.С. “Влияние низкочастотного электромагнитного поля на биологические системы”. Ростов-н/Д: ЮНЦ РАН, 2008. 132 с.
40. Жадин М.Н. // Биофизика. 1996. Т. 41, вып. 4. С. 832.
41. Бинги В.Н. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия “Биология, химия”. 2005. Т. 18 (57). № 1. С. 40.
42. Леднев В.В. // Биофизика. 1996. Т. 41. № 1. С. 224.
43. Binhi V.N., Goldman R.J. // Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects. 2000. V. 1474. № 2. P. 147.
44. Binhi V.N. // Bioelectromagnetics. 2000. V. 21. № 1. P. 34.
45. Binhi V.N., Alipov Ye.D., Belyaev I.Ya. // Bioelectromagnetics (Journal of the Bioelectromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bioelectromagnetics Association). 2001. V. 22. № 2. P. 79.
46. Леднев В.В. // Моделирование геофизических процессов. 2003. С. 130.
47. Савченко В.В. // Вестник ВИЭСХ. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства. 2013. № 4 (13). С. 12.
48. Богатина Н.И., Веркин Б.И., Литвин В.М., Никулина В.Ф. // Докл. АН УССР. Б. 1979. № 6. С. 460.
49. Белова Н.А., Панчелюга В.А. // Биофизика. 2010. Т. 55. № 4. С. 750.
50. Ажаронок В.В., Гончарик С.В., Филатова И.И., Шик А.С., Антонюк А.С. // Электронная обработка материалов. 2009. № 4. С. 76.
51. Кондратенко Е.П., Соболева О.М., Егорова И.В., Вербицкая Н.В. // Вестник Крас ГАУ. 2014. № 2. С. 157.
52. Спириев Г.М., Валуева Ю.В., Меркулова В.Г., Медведева Л.Н., Лукьянов Н.Б., Зайцев А.С. // Успехи современного естествознания. 2008. № 6. С. 19.
53. Наумов Г.Н., Дмитриев В.И., Ланевич Е.Я., Барышев М.Г. // Наука Кубани. 2004. № 1. С. 128.
54. Барышев М.Г., Васильев Н.С., Дмитриев В.И. // Наука Кубани. 2007. № 1. С. 13.
55. Васильев Я.С., Барышев М.Г. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. Приложение № 1. 2005. С. 22.
56. Васильев Я.С., Евдокимова О.В., Барышев М.Г., Куликова Я.Я. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. Приложение № 3. 2005. С. 48.
57. Упадышев М.Т., Мотылева С.М., Мертвищева М.Е., Донецких В.И. // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. 2017. № 513. С. 315.
58. Голант Е.С., Брюхова А.К., Двацатова Е.А. и др. // Биофизика. 1986. Т. 31. № 1. С. 139.

59. Егорова И.В., Кондратенко Е.П., Соболева О.М., Вербицкая Н.В. // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2014. № 1. С. 22.
60. Souza Torres A., de Porras Leon E., Casate Fernandez R. // Investig. agr. Produc. Protec. veget. 1999. V. 14. № 3. P. 437.
61. Левина Н.С., Тертышина Ю.В., Бидей И.А., Елизарова О.В., Шибряева Л.С. // Сельскохозяйственная биология. 2017. Т. 52. № 3. С. 580.
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2017.3.580rus>
62. Levin M. et al. // Int. Ecol. Congr. Voronezh: Proc. and Abstr. Sec: Sci. and Environ. Voronezh. 1999. P. 77.
63. Глушакова Е.С., Степанюк Г.Я., Сидоренко Г.Н., Лантев Б.И. Воздействие поля оригинальных магнитных систем на всхожесть семян огурца и морфометрические параметры его проростков / Регион. пробл. экологии и природопользования. Томск. 2000. С. 42-43.
64. Мазец Ж.Э., Кайзинович К.Я., Пушкина Н.В., Родионова В.Н., Спиридович Е.В. // Труды БГУ. 2013. Т. 8. Ч. 2 С. 95.
65. Упадышев М.Т., Мотылева С.М., Мертвищева М.Е., Донецких В.И. // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. 2017. № 513. С. 315.
66. Донецких В.И., Упадышев М.Т., Мотылева С.М., Мертвищева М.Е. // Научные труды Межд. конгресса “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине”. СПб, 2015. Т. 7. С. 43.
67. Adey W.R. // *Physiol. Rev.* 1981. V. 61. № 2. P. 435.
68. Савельев В.А. // Сибирский вестник науки. 1981. № 5. С.26.
69. Щербаков К.Н. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Моск. гос. агроинж. ун-т им. В.П. Горячкина, 1998. 21 с.
70. Савельев В.А. Предпосевная обработка семян зерновых культур. Монография. Саратов: Вузовское образование, 2014. 197 с.
71. Бобрышев Ф.И., Редькин В.М., Стародубцева Г.П., Габриелян Ш.Ж. Пути повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Ставрополь, 1995. С. 33.
72. Ерохин А.И. // Земледелие. 2012. № 5. С. 46.
73. Свентицкий И.И., Королев В.А., Мудрик В.А. Международная научно-техническая конференция “Проблемы развития систем энергетики и автоматизации в АПК”. Тезисы докладов, 25–26 октября 2012 г. Киев, Украина. К.: НУБиП, Украина, 2012. С. 58.
74. Мохно В.С., Пащенко О.И. // Сельскохозяйственная биология. 2014. № 1. С. 50.
75. Polk C., Tostow E. Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields. Cleveland: CRT Press, 1986. 618 p.
76. Pietruszewski S. // *Roczn.Nauk roln.Ser.A.* 1998. V. 112. № 3/4. S. 91.
77. Pietruszewski S. // *Teoretyczne i aplikacyjne problemy inzynierii rol.* Warszawa. 1998. № 1. S. 249.
78. Белова Н.А., Леднев В.В. // *Биофизика.* 2000. Т. 45. Вып. 6. С. 1108.
79. Белова Н.А., Ермаков А.М., Знобищева А.В., Сребницкая Л.К., Леднев В.В. // *Биофизика.* 2010. Т. 55. № 4. С. 704.
80. McLeod B.R., Liboff A.R. Mechanistic Approaches Interaction of Electric and Electromagnetic Fields with Living Systems. N.Y.: Plenum Press, 1987. P. 97.
81. Аксенов С.И., Бульчев А.А., Грунина Т.Ю., Горячев С.Н. Материалы третьей международной конференции “Электромагнитные поля и здоровье человека. Фундаментальные и прикладные исследования”. 17–24 сентября 2002. Москва—С.-Петербург, 2002. Россия. С. 33.
82. Крылов А.В., Тараканова Г.А. // *Физиология растений.* 1960. Т. 7. № 2. С. 191.
83. Кривошеин Д.А., Муравей Л.А., Роева Н.Н. и др. Экология и безопасность жизнедеятельности. Учебное пособие для ВУЗов / под ред. Л.А. Муравья. М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2002. 447 с.
84. Фомичева В.М., Заславский В.А., Говорун Р.Д., Данилов В.И. // *Биофизика.* 1992. Т. 37. № 4. С. 750.
85. Мелехов В.И. // *Журнал общей биологии.* 1985. Т. 46. № 2. С. 172.
86. Васильева Е.Г. // *Вестник АГТУ.* 2008. № 3 (44). С. 186.
87. Шибарова А.Н. Автореферат дис. ... канд. биол. наук. Нижний Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2006. 119 с.
88. Швалева А.Л. Дис. ... докт. биол. наук. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001. 195 с.
89. Козырский В.В., Савченко В.В., Синявский А.Ю. // *Вестник ВИЭСХ.* 2017. №2 (27). С. 132.
90. Савченко В.В. Установка для магнитной обработки семян сельскохозяйственных культур // *Вестник ВИЭСХ.* 2013. № 4 (13). С. 12.
91. Антонов В.Ф., Черныш А.М., Пасечник В.И., Вознесенский С.А., Козлова Е.К. *Биофизика. Уч. для вузов.* Изд. Первое / под ред. И. Антонова. Москва: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. 288 с.
92. Ильина С.И. *Электромембранные процессы. Учебное пособие.* М.: РХТУ им. Менделеева, 2013. 57 с.
93. Калье М.И. Автореферат дис. ... канд. биол. наук. М.: ФГБОУ ВПО Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия, 2011 г.
94. Чельшева В.В., Зориняц С.Э., Смоленская И.Н., Бабаков А.В. // *Физиология растений.* 2001. Т. 48. № 3. С. 325.
95. Петров И.Ю., Бецкий О.В. // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 305. № 2. С. 474.
96. Аксенов С.И., Бульчев А.А., Грунина Т.Ю., Туровецкий В.Б. Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине. СПб., 1997. С. 237.

97. *Кутис И.С., Кутис С.Д., Кутис Л.С., Шабанов Д.В.* Труды международной конференции “Высокоинтенсивные физические факторы в биологии, медицине, сельском хозяйстве и экологии”. Саров, 26–28 апреля 2004 г. / Под ред. В.Д. Селемира, Г.М. Спирина, В.И. Карелина. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2005. С. 416.
98. *Куприков Е.П., Спиринов Г.М., Балакишина М.А., Зуймач Е.А., Меркулова В.Г., Медведева Л.Н.* Труды международной конференции “Высокоинтенсивные физические факторы в биологии, медицине, сельском хозяйстве и экологии”. Саров, 26–28 апреля 2004 г. / Под ред. В.Д. Селемира, Г.М. Спирина, В.И. Карелина. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2005. С. 430.
99. *Эллиот В., Эллиот Д.* Биохимия и молекулярная биология / под ред. А.И. Арчакова, М.П. Кирпичникова, А.Е. Медведева, В.П. Скулачева. М.: Маик “Наука/Интерпериодика”, 2002. 445 с.
100. *Медведев С.С.* Физиология растений: Учебник. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2004. 336 с.
101. *Мелехов В.И.* // Журнал общей биологии. 1985. Т. 46. № 2. С. 172.
102. *Гареев А.В., Chemeris N.K.* // Биофизика. 2000. Т. 45. № 2. С. 299.
103. *Титенкова М.С., Макарова Г.В.* Проблемы и перспективы экологического воспитания, образования и природопользования в аспекте устойчивого развития. г. Великие Луки: РИО ФГБОУ ВО Великолукская Государственная сельскохозяйственная академия. 2016. С. 189.
104. *Титенкова М.С., Макарова Г.В., Соловьев С.В., Шилин В.А.* Патент RU № 165189 А01С 1/00. Заявл. 24.09. 2015. Оpubл. 10.10.2016. Бюл. № 28.
105. *Макарова Г.В., Титенкова М.С., Соловьев С.В.* // Известия Великолукской ГСХА. Электротехника, электронная техника, информационные технологии. 2017. № 2. С. 41.
106. *Badoni A., Chauhan J.S.* // Stem Cell. 2010. № 1. Р. 1.
107. *Стацюк Н.В., Кузнецова М.А., Филиппов А.В., Елисеева Л.Г.* // Сахар. 2014. № 10. С. 38.
108. *Almekinders C.J.M., Chujoy E., Thiele G.* // Potato Res. 2009. № 52 (4). Р. 275.
109. *Журенко Е.В., Черепнев А.С.* Исследование воздействия переменных магнитных полей на прорастание семян кукурузы при их стимулирующей предпосевной обработке. Харьков, 1991. 20 с. Деп. во ВНИИТЭИагропром 05.12.1991.
110. *Кошкина А.О.* // Современная техника и технологии. 2012. № 6. С. 985.
111. *Макеев А.И., Пашенко В.М., Глазков А.В.* // Сб. Машинные технологии и техника для производства зерновых, масличных и зернобобовых культур. Москва, 2001. 204 с.
112. *Курзин Н.Н., Потапенко И.А., Богатырев Н.И., Андрейчук В.К., Кремьянский В.Ф.* Установка для предпосевной обработки семян. Патент 2137333 РФ. МПК С1 А 01 С 1/00 № 98102421/13 заявл. 10.02.1998; опубл. 20.09.1999. Бюл. № 26. 4 с.
113. *Серегина М.Т., Орлов В.В., Масленникова Г.Л.* Эффективность предпосевной обработки семян овощных культур и кормовых корнеплодов физическими факторами. Л.: Агрофизический научно-исследовательский институт, 1988. 23 с.
114. *Бобрышев Ф.И., Редькин В.М., Стародубцева Г.П., Габриелян Ш.Ж.* Пути повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Ставрополь, 1995. С. 33.
115. *Лященко А.К., Лихолат Т.В.* Межд. Конгресс Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине. 2000. С. 60.
116. *Богатина Н.И., Шейкина Н.В.* Научные труды VII Международного конгресса “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине”. Симпозиум А “Исследования, физические модели и механизмы действия слабых факторов на молекулярном и клеточном уровне организации биообъектов. Роль воды в функционировании живых систем” С-Пб., 2015. Т. 7. С. 11.
117. *Дегтев И.В.* // Актуальные проблемы биологии, медицины и экологии: сб. науч. работ Сибирского государственного медицинского университета. Томск, 2004. № 1. Т. 4. С. 71.
118. *Феофилактова Т.В.* Дисс. ...канд. биол. наук. М.: ИФР РАН. 2005. 140 с.
119. *Новицкая Г.В., Руцкая Л.А.* // Физиология растений. 1976. Т. 23. Вып. 5. С. 889.
120. *Новицкая Г.В.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1983. Т. 19. № 2. С. 261.
121. *Новицкая Г.В., Зверкова О.А., Соколова И.А.* // Физиология растений. 1986. Т. 33. Вып. 5. С. 997.
122. *Новицкий Ю.И., Новицкая Г.В.* // Доклады академии наук. 2000. Т. 37. № 3. С. 403.
123. *Бабенкова И.В., Буравлев Е.А., Буравлева К.В., Теселкин Ю.О.* VII Международный Конгресс. “Слабые и сверхслабые поля излучения в биологии и медицине”. Симпозиум А. “Исследования, физические модели и механизмы действия слабых факторов на молекулярном и клеточном уровнях организации биообъектов. Роль воды в функционировании живых систем” С-Пб. 7–11 сентября 2015 г. С-Пб: Научные труды, 2015. Т. 7. С. 6.
124. *Мамытова Н.С., Кузовлев В.К., Хакимжанов А.А., Фурсов О.В.* // Физиология растений. 2014. Т. 61. № 3. С. 412.
125. *Беленков А.И., Юдаев И.В., Серкова И.Е.* // Нивы России. 2019. № 2. С. 168.

УДК 514.14

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИАДЫ С ПИРЕНИЛЭТЕНИЛХИНОЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ ФОТОХРОМА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОСТИКОВОЙ ГРУППЫ

© 2024 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, В. М. Ли^а, Т. Н. Гавришова^а

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 20.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Исследованы спектральные и фотохимические свойства бифотохромной диады, в которой два фотохрома – 2-[2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолина (PEQ) – соединены между собой орто-ксилиленовой связывающей группой. По батохромному сдвигу спектра флуоресценции в диаде зафиксирован эксимер. Под действием света в диаде происходят реакции фотоизомеризации PEQ фотохромов и внутримолекулярного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием дипиренил-замещенного циклобутана. Предположено, что склонность PEQ-фотохромов к π -стэкинг взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, способствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном S_0 состоянии, которые дают эксимер в возбужденном S_1 состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, препятствуя перемещению фотохромов относительно друг друга, которое необходимо для достижения конформаций, благоприятствующих реакции ФЦП.

Ключевые слова: диарилэтилен, бифотохромная диада, π -стэкинг, флуоресценция, фотоизомеризация, фотоциклоприсоединение, циклобутан

DOI: 10.31857/S0023119324010021 EDN: KCOSOL

Основным свойством фотохромов, давшем название этому классу соединений, является способность изменять цвет под действием света. Кроме цвета, т.е. спектра поглощения, под действием света изменяются и другие физико-химические характеристики, такие как объем молекулы, дипольный момент, электрохимический потенциал, спиновое состояние, гидрофобность и т.п., в связи с этим, фотохромы активно исследуются и используются как фотопереключателы, способные под действием света изменять свойства материалов [1–5]. В зависимости от области применения, возникают дополнительные требования к свойствам фотохрома, например, флуоресцирующие фотохромы необходимы для флуоресцентных сенсоров [6], микроскопии сверхвысокого разрешения [7], молекулярных логических вентилей и средств записи информации [8, 9]; для применения в биоматериалах и фотофармакологии необходимы фотохромы, чувствительные к видимому свету [10–13].

Один из способов сдвига спектра поглощения в видимую область состоит в уменьшении энергетической щели между занятыми и вакантными молекулярными орбиталями, что достигается увели-

чением размера сопряженной π -системы фотохрома. Однако фотохром с большой π -системой часто теряет фотохимическую активность, что не позволяет использовать его в качестве фотопереключателы, несмотря на наличие необходимого спектра поглощения [14].

Недавно было показано, что 2-[2-(пирен-1-ил)этенил]-хинолин (PEQ), диарилэтилен с пиреном в качестве одного из арильных заместителей, обладает длинноволновой полосой поглощения (ДВП) в УФ и видимой области 350–450 нм, имеет квантовый выход флуоресценции $\phi_f = 0.28$ (транс-изомер) и подвергается обратимой фотоизомеризации с довольно высокими квантовыми выходами 0.23–0.52 [15]. Была синтезирована и исследована бифотохромная диада **D10**, в которой PEQ фотохромы соединены между собой (диокси)декаметиленовой «мостиковой» группой, схема [16]. В диаде наблюдалась реакция транс-цис фотоизомеризации PEQ фотохромов и реакция межфотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с квантовым выходом $\phi_{\text{pca}} = 0.06$ [17]. Более высокие значения ϕ_{pca} до 0.21 получены для бис-стирилбензохинолиновых диад, в которых два фотохрома связаны орто-кси-

лиленовой группой [18]. Предполагается, что ориентирующее действие жесткой *орто*-ксилиленовой группы способствует образованию конформеров диады со сближенными фотохромами, в которых облегчается протекание реакции ФЦП.

В связи с этим представляло интерес исследовать, как скажется на свойствах РЕQ-диады замена гибкой и длинной декаметиленовой группы на более жесткую и короткую *орто*-ксилиленовую группу. С этой целью в настоящей работе исследована бифотохромная диада **DoX**, в которой два РЕQ фотохрома соединены между собой мостиковой *орто*-ксилиленовой группой, схема 1. Фотохромны связаны с мостиковой группой через атомы кислорода в 8-положении хинолинового ядра. Свойства диады исследованы в сравнении с модельным «монохромформным» соединением – (*E*)-8-октилокси-2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолином (**M1**), структура которого также показана на схеме 1.

Как показали исследования, в диаде **DoX**, как и в диаде **D10**, протекает реакция *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ фотохромов и реакция межфотохромного ФЦП. По батофлорному сдвигу спектра флуоресценции диады **DoX** относительно спектра модельного фотохрома зарегистрирован эксимер, предполагаемый интермедиат реакции ФЦП. Исследование кинетики реакций показало, что в диаде **DoX** сохраняются невысокие квантовые выходы ФЦП $\phi_{\text{рса}}$, найденные ранее для диады **D10**. Сделано предположение, что величина $\phi_{\text{рса}}$ определяется не структурой мостиковой группы, а сильным π -стэкинг взаимодействием РЕQ-фотохромов, препят-

ствующим перемещению фотохромов относительно друг друга в S_1 состоянии, которое необходимо для завершения реакции ФЦП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельный фотохром **M1** и диада **DoX** были синтезированы по реакции конденсации соответствующих 2-метилхинолинов (2-метил-8-октилоксихинолина [19] и 1,10-бис[2-метил(хинолин-8-ил)окси]декана [20]) с 1-пиренкарбальдегидом в присутствии 4-нитрофенола, подробная методика синтеза будет опубликована отдельно. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Specord M-400». Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы «Perkin Elmer» «LS-55».

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

Квантовохимические расчеты соединений в основном (S_0) состоянии проводили методом

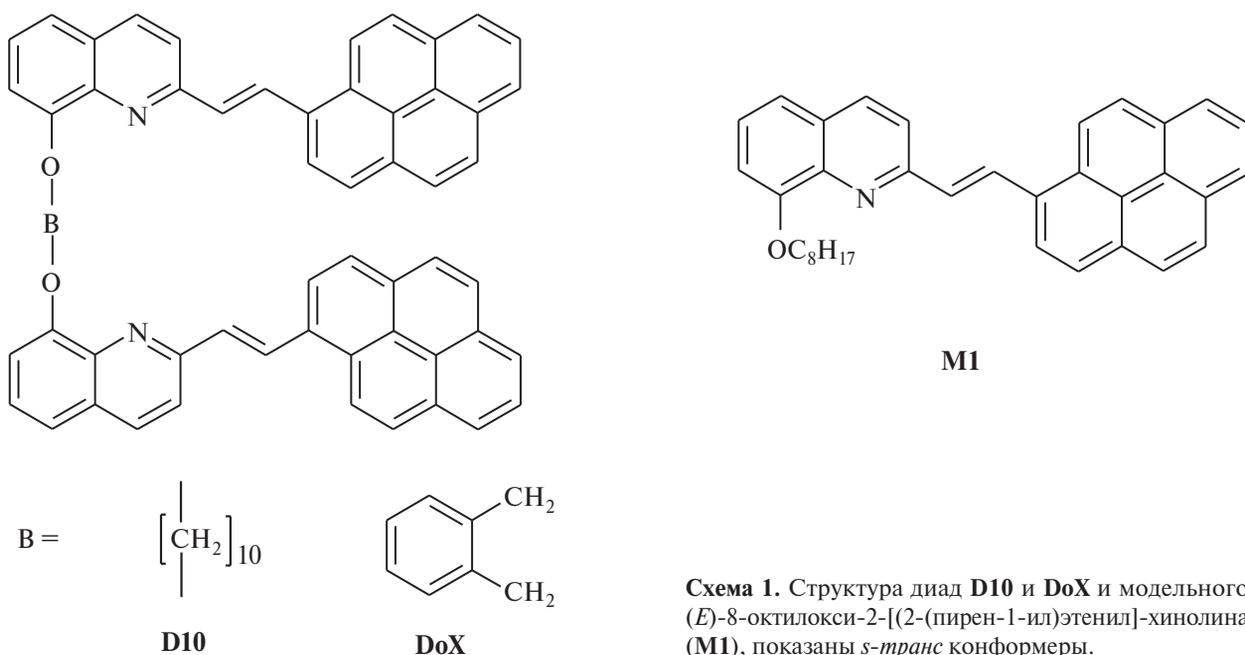


Схема 1. Структура диад **D10** и **DoX** и модельного (*E*)-8-октилокси-2-[2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина (**M1**), показаны *s-транс* конформеры.

функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные взаимодействия, с базисом 6-31G*, пакет программ GAUSSIAN-09 [22]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии в приближении изолированной молекулы. Оптимизированные структуры соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии, поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты. Спектры поглощения рассчитаны методом TDDFT с тем же функционалом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры поглощения диады DoX (*EE* изомер, спектр 1) и *транс*-(*E*-) изомера M1 (спектр 2), а также спектр *цис*-(*Z*-) изомера M1 (спектр 3), рассчитанный по методу Фишера (см. ниже). По сравнению с незамещенным PEQ ($\lambda_{\max} = 387$ нм) [15], длинноволновая полоса поглощения (ДВПП) модельного хромофора M1 сдвинута батохромно на 4 нм ($\lambda_{\max} = 391$ нм, молярный показатель поглощения (МПП) $\varepsilon = 37\,700$ М⁻¹·см⁻¹). По положению трех полос поглощения спектр диады (рис. 1, спектр 1) совпадает с модельным спектром, рассчитанным как удвоенный спектр *E*-M1 (рис. 1, спектр 4), однако экспериментальный спектр занижен и имеет затянутое поглощение на длинноволновом спаде ДВПП, что свидетельствует о наличии взаимодействия двух хромофоров в диаде в основном S₀ состоянии.

На рис. 1 показаны также спектры люминесценции диады DoX (спектр 5) и *E*-M1 (спектр 6). Полоса излучения диады (максимум $\lambda_{fl} = 472$ нм) сдвинута батофлорно на 13 нм относительно полосы модельного *E*-M1 ($\lambda_{fl} = 459$ нм), при этом спектры возбуждения флуоресценции практически совпадают, рис. 1 вставка. Такое сочетание свойств – батофлорный сдвиг спектра флуоресценции относительно модельного соединения при совпадении спектров возбуждения флуоресценции свидетельствует об образовании эксимера в S₁ состоянии диады DoX.

Квантовый выход флуоресценции диады ($\varphi_{fl} = 0.24$) ниже, чем для модельного *E*-M1 ($\varphi_{fl} = 0.40$), что свидетельствует о процессах тушения возбужденных хромофоров в диаде. Одним из таких процессов может быть образование эксимеров.

Для диады D10 наблюдался в два раза меньший (на 6 нм) батофлорный сдвиг полосы флуоресценции ($\lambda_{fl} = 465$ нм) и более слабое тушение ($\varphi_{fl} = 0.30$) [17]. Очевидно, более длинная мостиковая группа при-

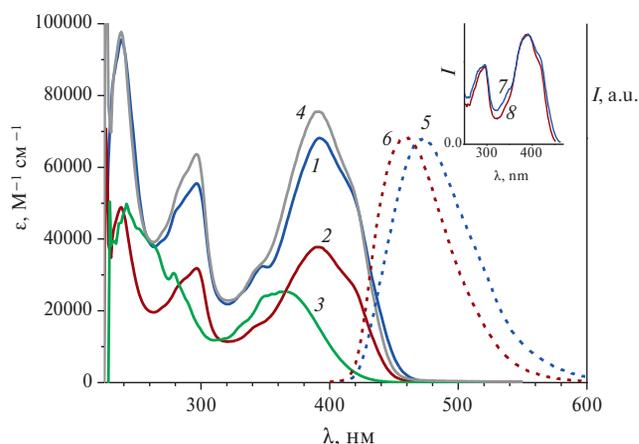


Рис. 1. Спектры поглощения в хлористом метиле: 1 – диада DoX (*EE* изомер), 2 – *E*-M1, 3 – *Z*-M1 (см. текст), 4 – удвоенный спектр *E*-M1; нормированные спектры флуоресценции: 5 – диада 1 (возбуждение при 392 нм), 6 – *E*-M1 (возбуждение при 391 нм). Вставка: нормированные спектры возбуждения флуоресценции: 7 – диада DoX (наблюдение на 471 нм), 8 – *E*-M1 (наблюдение на 460 нм).

водит к менее выраженному взаимодействию PEQ хромофоров в диаде D10.

Таким образом, результаты спектрально-люминесцентных исследований свидетельствуют о взаимодействии двух PEQ фотохромных групп в диаде DoX как в основном, так и в возбужденном состоянии.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При облучении растворов модельного фотохрома M1 наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции фотоизомеризации: уменьшение поглощения *транс*-изомера *E*-M1 в области 400 нм и рост поглощения *цис*-изомера *Z*-M1 в области 250 нм. Спектральные изменения прекращались по достижении фотостационарного состояния (ФС_λ), состав которого зависел от длины волны λ действующего света. На основании спектров *транс*-изомера и двух разных ФС, полученных при облучении *транс*-изомера светом с разной длиной волны, по методу Фишера [23] был рассчитан спектр *цис*-изомера, показанный на рис. 1 (спектр 3); этот спектр был использован для моделирования спектров поглощения изомеров диады, см. ниже.

Квантовые выходы *транс*-*цис* φ_{tc} и *цис*-*транс* φ_{ct} фотоизомеризации рассчитывались путем численного решения стандартного дифференциального уравнения для обратимой реакции [24], получены значения $\varphi_{tc} = 0.16$ и $\varphi_{ct} = 0.42$. Эти значения сравнимы с полученными ранее для незамещенного PEQ, $\varphi_{tc} = 0.23$ и $\varphi_{ct} = 0.52$ (в этаноле) [15], и свиде-

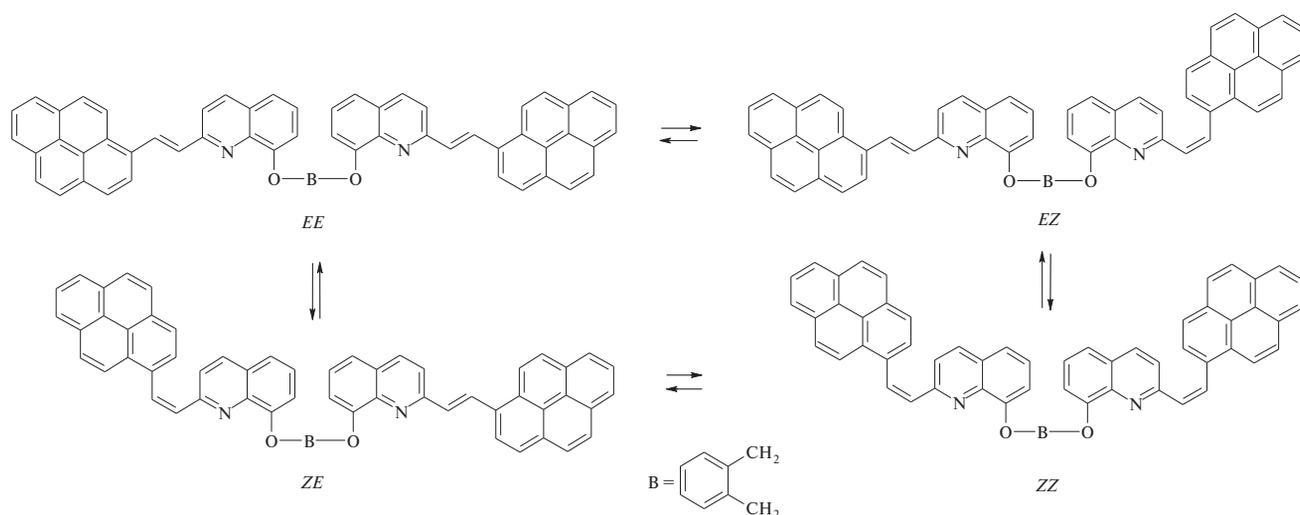


Схема 2. Цикл реакций фотоизомеризации бифотохромной диады **DoX** (с фрагментами PEQ в форме *s-транс* конформеров).

тельствуют о незначительном влиянии заместителя в положении 8 хинолинового ядра на фотохимические свойства PEQ-фотохрома.

Как и в других бифотохромных диадах, в диаде **DoX**, вследствие наличия двух фотохромных групп, могут протекать четыре обратимые реакции фотоизомеризации с участием четырех изомеров *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*; вследствие равенства фотохромных групп несимметричные *EZ* и *ZE* изомеры неразличимы, схема 2.

На рис. 2 показаны спектральные изменения при фотолизе диады **DoX** светом с длиной волны 442 нм, на вставке дана кинетика изменения поглощения на длине волны облучения. Эти спектральные изменения аналогичны наблюдавшимся ранее для диады **D10** [17] и свидетельствуют о протекании двух реакций — фотоизомеризации (схема 2) и ФЦП с образованием соответствующего циклобутана **СВоХ** (схема 3). ДВПП циклобутана представляет собой систему колебательно-разрешенных полос поглощения с максимумами 321, 334 и 351 нм (рис. 2, спектр *II*), характерных для несопряженного пиренового ядра. Поскольку циклобутан **СВоХ** не поглощает свет с длиной волны 442 нм, при облучении диады этим светом не происходила обратная реакция ретро-ФЦП. В то же время свет 442 нм поглощают оба изомера PEQ-фотохрома, и вследствие обратимости реакции, в конце концов, все изомеры диады (через *EE* изомер) подвергались реакции ФЦП и наблюдалась полная конверсия диады в циклобутан **СВоХ**.

Для осуществления обратной реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) раствор ци-

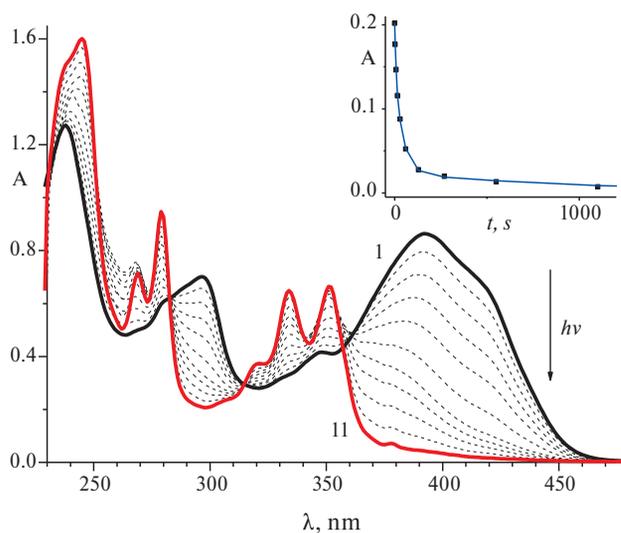


Рис. 2. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады **DoX** ($1.26 \cdot 10^{-5}$ М) светом с длиной волны 442 нм, интенсивность $1.77 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (*I*) – 9000 с (*II*); вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 442 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая при $\phi_{\text{ET}} = 0.43$ (см. текст).

клобутана **СВоХ** облучали светом с $\lambda = 316$ нм в области поглощения пиренильных заместителей, происходящие при этом спектральные изменения показаны на рис. 3. Наблюдалось уменьшение полос поглощения циклобутана в области ~ 340 нм и рост ДВПП диады в области ~ 400 нм. Как показывает сравнение относительных интенсивностей ДВПП в спектрах диады и циклобутана, спектры *I* и *II* на рис. 2, спектры 7 и 1 на рис. 3 соответственно, про-

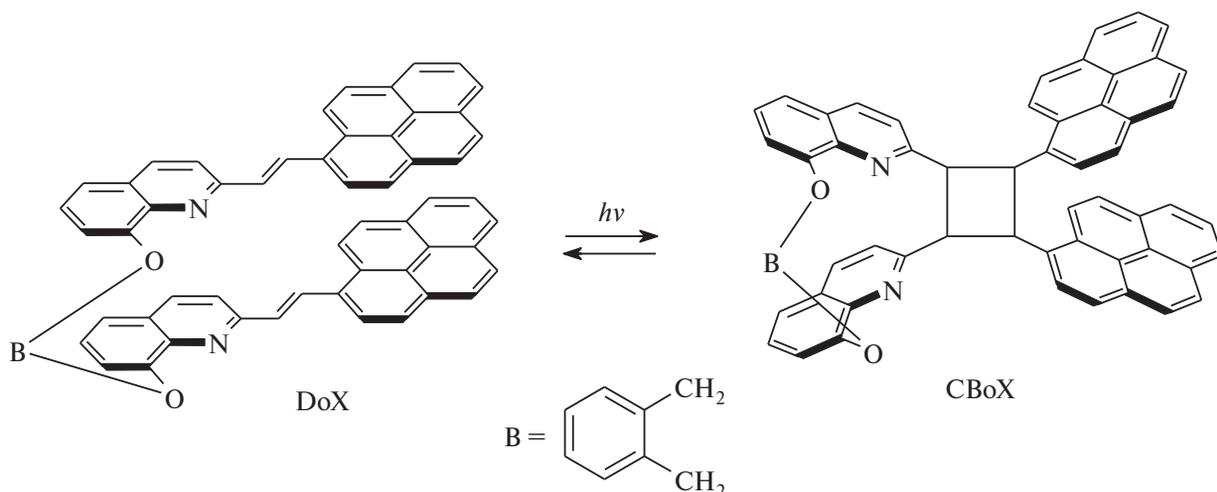


Схема 3. Реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в *EE* изомере диады **DoX** с образованием тетразамещенного циклобутана **CBoX**.

исходила неполная регенерация исходной диады: при совпадении спектров циклобутана на обоих рисунках, ДВПД диады на рис. 3 ниже, чем на рис. 2. Поскольку обе реакции, происходящие в системе — фотоизомеризация и ФЦП — являются обратимыми, спектральные изменения прекращались по достижении $\Phi_{C_{316}}$ по обоим реакциям. Спектр поглощения циклобутана во всем диапазоне перекрывается со спектром поглощения диады, поэтому под действием света циклобутан невозможно полностью превратить в диаду.

Обработка наблюдаемых спектральных изменений с помощью метода главных компонент (МГК,

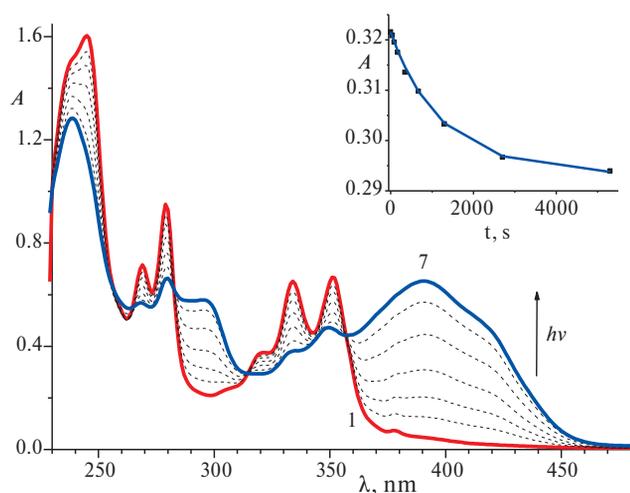


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора циклобутана **CBoX** ($1.26 \cdot 10^{-5}$ M) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность $1.71 \cdot 10^{10}$ эйнштейн $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время фотолиза 0 (1) — 5300 с (7); вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая при $\Phi_{ET} = 0.43$ (см. текст).

principal component analysis) позволяет выявить число независимых хромофоров (имеющих разные спектры поглощения) в реакционной смеси и пути превращений между ними [25]. На рис. 4 показан график счетов, на котором экспериментальные спектры, полученные при облучении диады и циклобутана светом с разной длиной волны, представлены в базе первых двух сингулярных векторов. Каждая точка на графике соответствует конкретному спектру реакционной смеси при фотолизе, при анализе учитывался спектральный диапазон 260–480 нм с шагом 1 нм, т.е. исходная матрица включала 221 значение оптической плотности для каждого спектра. На график также нанесены экспериментальный спектр *EE* изомера и модельные спектры *ZE* и *ZZ* изомеров диады. Спектры *ZE* и *ZZ* изомеров получены как сумма спектров соответствующих изомеров РЕQ-фотохрома, при этом спектр *E*-РЕQ в диаде рассчитан как половина спектра *EE* изомера, а в качестве спектра *Z*-РЕQ использовался спектр *Z*-M1, рассчитанный по методу Фишера (см. выше).

В четырех изомерах диады имеется только два независимых хромофора — это *транс*- и *цис*-изомеры РЕQ-фотохрома; третий независимый хромофор в системе — это циклобутан. Прямые *EE*-*ZZ* и *EE*-*CB* на рис. 4 характеризуют виртуальные спектральные изменения, которые могли бы наблюдаться в системе, если бы в диаде протекала или только реакция фотоизомеризации, или только ФЦП соответственно. Реальные графики фотолиза диады **DoX** (рис. 4, графики 1 и 3) лежат между этими прямыми и представляют собой плавно изогнутые кривые. Можно сделать вывод, что под действием света в диаде протекают одновременно обе реакции, но основные спектральные изменения в системе, ко-

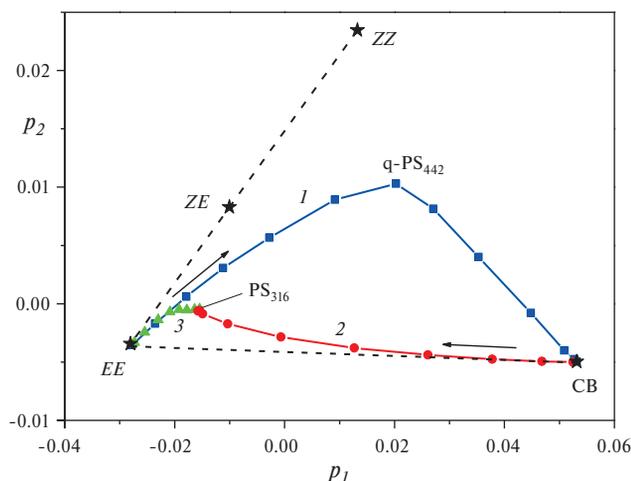


Рис. 4. График счетов – обработка методом главных компонент (principal component analysis) спектральных изменений, происходящих при фотолизе диады светом с длиной волны 442 нм (1) и 316 нм (3) и циклобутана светом с длиной волны 316 нм (2); спектры представлены в общем базисе двух первых сингулярных векторов p_1 и p_2 . Отмечены точки, соответствующие экспериментальным спектрам *EE* изомера диады **DoX**, циклобутана **СВоХ** (СВ), ΦC PS_{316} и квази- ΦC q-PS_{442} , а также модельным спектрам *ZE* и *ZZ* изомеров диады (см. текст), стрелки показывают направление спектральных изменений при фотолизе.

торые характеризует первая главная компонента (вектор p_1), обусловлены реакцией $\Phi\text{ЦП}$, приводящей к циклобутану **СВоХ**, спектру которого соответствует конечная точка на графике 1. Как отмечено выше, при облучении диады светом 442 нм спектральные изменения прекращаются в результате полного превращения диады в циклобутан, поскольку реакция раскрытия цикла в этих условиях не протекает.

При облучении диады **DoX** светом 316 нм в реакционной смеси протекают обе обратимые реакции, поэтому спектральные изменения прекращаются по достижении ΦC_{316} (рис. 4, график 3). То же самое ΦC_{316} достигается при облучении циклобутана **СВоХ** светом 316 нм — рис. 4, график 2. Отметим, что начальный участок графика 2 направлен по прямой *EE*-СВ, что свидетельствует о раскрытии циклобутана именно в *EE* изомер диады, из которого он получается. По мере накопления в реакционной смеси этого изомера начинает спектрально проявляться реакция *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов, и кривая отклоняется в сторону *ZE* изомера, останавливаясь в точке ΦC_{316} (рис. 4, график 2).

Определенные выводы можно сделать также из формы графика 1 на рис. 4. Начальный участок кри-

вой направлен вдоль прямой *EE*-*ZZ*, т.е. спектральные изменения в начале облучения диады обусловлены, главным образом, реакцией *транс-цис*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов. Затем график фотолиза отклоняется в сторону циклобутана, причем конечная ветвь графика 1 почти ортогональна прямой *EE*-*ZZ*. Очевидно, что точка поворота на графике 1 соответствует установлению квази- ΦC_{442} в реакции фотоизомеризации. Далее состав ΦC по изомерам диады почти не меняется до полного превращения диады в циклобутан, из чего можно сделать вывод, что скорость образования циклобутана меньше скорости установления ΦC в реакции фотоизомеризации, поэтому ΦC фотоизомеризации не нарушается при протекании реакции $\Phi\text{ЦП}$.

На графике МГК (рис. 4) отсутствует шкала времени, однако сопоставление с кинетической кривой (рис. 2, вставка) показывает, что квази- ΦC_{442} достигается через 130 с после начала фотолиза, а для полного превращения диады в циклобутан требуется 9000 с. Это сопоставление подтверждает вывод о преобладании скорости реакции фотоизомеризации над $\Phi\text{ЦП}$.

Как показано ранее [17, 26], кинетику фотопревращений бифотохромной диады, в которой одновременно протекают 4 реакции фотоизомеризации (схема 2) и реакция $\Phi\text{ЦП}$ (схема 3) можно описать системой из пяти дифференциальных уравнений (1)–(5), содержащих искомые параметры – квантовые выходы реакций *транс-цис* (φ_{tc}) и *цис-транс* (φ_{ct}) фотоизомеризации, $\Phi\text{ЦП}$ (φ_{PCA}) и раскрытия четырехчленного цикла (φ_{RO}):

$$dc_{EE}/dt = (\varphi_{ct}e_c(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{tc}e_t c_{EE} - 2\varphi_{\text{PCA}}e_t c_{EE} + \varphi_{\text{RO}}\varepsilon_{\text{CB}}c_{\text{CB}})I_0F, \quad (1)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\varphi_{tc}e_t c_{EE} - (\varphi_{ct}e_c + \varphi_{tc}e_t)c_{ZE} + \varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\varphi_{tc}e_t c_{EE} - (\varphi_{ct}e_t + \varphi_{ct}e_c)c_{EZ} + \varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\varphi_{tc}e_t(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\varphi_{ct}e_c c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

$$dc_{\text{CB}}/dt = (2\varphi_{\text{PCA}}e_t c_{EE} - \varphi_{\text{RO}}\varepsilon_{\text{CB}}c_{\text{CB}})I_0F, \quad (5)$$

где ε_i — МПП соответствующего хромофора (*транс*- или *цис*-изомера РЕQ-фотохрома, или циклобутана) на длине волны облучения; c_i — концентрация изомера диады или циклобутана, I_0 — интенсивность света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ — фотокинетический фактор, а оптическая плотность A определяется как

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

При выводе этой кинетической схемы использовалось упрощение, согласно которому реакции

транс-цис и *цис-транс*-фотоизомеризации РЕQ-фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами φ_{tc} и φ_{ct} , соответственно (схема 3). Систему уравнений (1)–(5) решали численно, при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = \sum (A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}})^2 / m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием, A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Аппроксимация считалась приемлемой, если ошибка не превышала точность измерения оптической плотности (0.001).

Аппроксимация кинетической кривой фотолиза диады светом 442 нм дала значения квантовых выходов: $\varphi_{tc} = 0.055$, $\varphi_{ct} = 0.91$, $\varphi_{\text{PCA}} = 0.041$ при $\Delta A = 0.0041$; в этом эксперименте невозможно определить φ_{RO} , так как циклобутан не поглощает на длине волны 442 нм. Обращает на себя внимание большая ошибка ΔA и высокие значения φ_{ct} . Как было показано, в бифотохромных диадах это связано с наличием процесса переноса энергии (ПЭ) от *транс*-изомера фотохрома к *цис*-изомеру в несимметричных *ZE* и *EZ* изомерах диады, который не учитывается в системе уравнений (1)–(5) и который приводит к тушению активности *транс*-изомера и сенсibilизации *цис*-изомера [27].

Согласно теории диполь-дипольного индуктивно-резонансного ПЭ (FRET), предложенной Фёрстером [28], эффективность (квантовый выход) ПЭ (φ_{ET}) определяется рядом параметров, среди которых – интеграл перекрытия (J) спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора и ориентационный фактор (k^2), который может варьироваться в пределах от 0 до 4 в зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе. Эти параметры позволяют рассчитать радиус Фёрстера R_0 , соответствующий расстоянию между донором и акцептором энергии, при котором донор потушен наполовину, т.е. $\varphi_{\text{ET}} = 0.5$. [28].

Для донорно-акцепторной пары, где *E-M1* является донором энергии, а *Z-M1* – акцептором, интеграл перекрытия, рассчитанный по модели Фёрстера, равен $J = 5.23 \cdot 10^{12} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{нм}^4$. Используя для оценки радиуса Фёрстера значение ориентационного фактора $k^2 = 2/3$ для свободно ориентированных доноров и акцепторов [28], получаем $R_0 = 1.76$ нм.

Как оценку возможного расстояния между фотохромами в *ZE* изомере можно использовать результаты квантовохимических расчетов для *EE* изомера, для которого расстояние между этиленовыми

группами в разных конформерах изменяется в пределах 3.5–13 Å, см. ниже. На основании этих данных, можно ожидать эффективного ПЭ в *ZE* (*EZ*) изомере, однако следует учитывать, что в разных конформерах, при разных ориентациях донора и акцептора, радиус Фёрстера может быть как меньше, так и больше рассчитанного на основании усредненного значения ориентационного фактора k^2 , поскольку последний может принимать значения от 0 до 4 [28].

Для учета ПЭ необходимо модифицировать уравнения, содержащие члены, относящиеся к несимметричным *EZ* и *ZE* изомерам диады: учесть, что часть энергии (φ_{ET}), поглощенной *E*-РЕQ изомером, переносится на *Z*-РЕQ изомер, приводя к его сенсibilизации; оставшаяся на *E*-РЕQ изомере часть энергии ($1 - \varphi_{\text{ET}}$) приводит к его изомеризации. Например, для уравнения (2) получаем модифицированную форму (2)′:

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

Поскольку точное значение φ_{ET} неизвестно, было изучено влияние этого параметра на ошибку аппроксимации и квантовые выходы реакций, полученные зависимости показаны на рис. 5.

Минимальная ошибка ΔA наблюдается при $\varphi_{\text{ET}} = 0.43$, при этом значения квантовых выходов реакций равны $\varphi_{tc} = 0.13$, $\varphi_{ct} = 0.29$, $\varphi_{\text{PCA}} = 0.026$; аппроксимирующая кинетическая кривая показана на вставке на рис. 2. В пределах ошибки $\Delta A < 0.001$ стандартное отклонение равно 3% для φ_{tc} , 12% для φ_{ct} и 0.4% для φ_{PCA} . Фактически ПЭ не оказывает влияния на реакцию ФЦП, что согласуется с тем

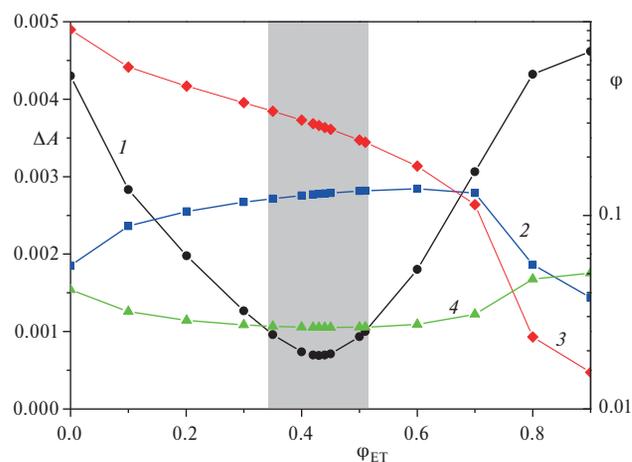


Рис. 5. Зависимость ошибки аппроксимации ΔA (левая ось, 1) и значений квантовых выходов реакций (правая ось) φ_{tc} (2), φ_{ct} (3), φ_{PCA} (4) от эффективности переноса энергии φ_{ET} в *ZE* и *ZE* изомерах диады; выделена область значений $\Delta A < 0.001$.

фактом, что ФЦП происходит в *EE* изомере диады, поэтому соотношение φ_{ic} и φ_{ct} влияет на относительное содержание разных изомеров диады в реакционной смеси, но не на содержание (квантовый выход образования) циклобутана.

При аппроксимации кинетики фотолиза циклобутана светом 316 нм получено значение квантового выхода реакции раскрытия циклобутана $\varphi_{RO} = 0.091$, аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 3.

Как показывает сравнение с данными для диады **D10** ($\varphi_{PCA} = 0.06$), в диаде **DoX** значение φ_{PCA} в два раза меньше, из чего можно заключить, что сравнительно малоэффективная реакция ФЦП в обеих диадах не связана с гибкостью или жесткостью мостиковой группы, а определяется другим структурным фрагментом. Можно предположить, что таким фрагментом является пиреновое ядро, которое имеется в обеих диадах. Для немногих известных примеров диарилэтиленов, содержащих в качестве одной из арильных групп пиреновое ядро, φ_{PCA} имеет небольшие значения. Например, для гомоароматического аналога PEQ, 1-(нафтил-1)-2-(пиренил-1) этилена, и для стирилпирена определена сумма квантовых выходов ($\varphi_{ic} + \varphi_{PCA}$) = 0.04–0.05, причем эти значения получены для свободных (ковалентно несвязанных) фотохромов [29,30]. Обратная реакция ретро-ФЦП для этих соединений протекала с одинаковым квантовым выходом $\varphi_{RO} = 0.8$. Для стирилпирена с полиэтиленгликолем заместителем в бензольном ядре $\varphi_{RO} = 0.00089$, для обратной реакции получено значение $\varphi_{RO} = 0.0067$ [31].

Предположительно свойством пирена, определяющим небольшие значения φ_{PCA} , является его склонность образовывать димерные структуры с π -стэкингом как в основном, так и в возбужденном состоянии (эксимеры). В таких структурах может быть затруднено перемещение фотохромов относительно друг друга, необходимое для достижения конфигураций, в которых протекает реакция ФЦП. В таком случае склонность пирена к π -стэкингу взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, благоприятствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, препятствуя достижению конфигурации переходного состояния реакции в возбужденном состоянии.

Как показывает сравнение приведенных данных для разных пиренил-содержащих фотохромов, квантовый выход реакции ретро-ФЦП φ_{RO} , в отличие от φ_{PCA} , может достигать довольно высоких значений

до 0.8. В отличие от реакции ФЦП, для реакции ретро-ФЦП отсутствует необходимость предварительной организации фотохромов в структуры с π -стэкингом, поэтому отсутствует корреляция φ_{RO} с наличием мостиковой группы и ее структурой. Из анализа данных для других замещенных циклобутанов следует, что существенное влияние на φ_{RO} оказывает относительное положение арильных заместителей в циклобутане [32].

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Вследствие квазисвободного вращения вокруг псевдоодинарных связей в этиленовой группе, диарилэтилены могут существовать в виде *s*-конформеров (ротамеров) [33]. Ранее для модельного PEQ-фотохрома с метильной группой вместо октильной было показано, что *s-cis*-конформер стабильнее *s-trans*-конформера на 1.26 ккал/моль [16]. С учетом этого факта, структуры конформеров диад были рассчитаны с PEQ-фотохромом в форме *s-cis*-конформера, оптимизированные структуры двух конформеров показаны на рис. 6. В развернутом конформере **DoX-A** оксиметиленовые группы в ортосилиленовом мостике развернуты в разные стороны, поэтому PEQ-фотохромы максимально удалены друг от друга, расстояние между этиленовыми группами двух фотохромов равно 13.03 Å. В свернутом конформере **DoX-B** оксиметиленовые группы повернуты в одну сторону, в результате PEQ-фотохромы сближаются и образуют структуру с π -стэкингом взаимодействием, в которой расстояние между этиленовыми группами двух фотохромов равно 3.53 Å. Это меньше, чем критическое расстояние 4.2 Å, необходимое для протекания реакции ФЦП диарилэтиленов в кристалле [34].

Характерной особенностью PEQ-фотохрома является неплоское строение: пиреновое ядро вывернуто из плоскости фотохрома на 31.9°, вследствие стерического взаимодействия с атомами водорода этиленовой группы [16]. Эта особенность сохраняется в конформерах диады **DoX**, рис. 6.

Разность полных энергий развернутого и свернутого конформеров можно использовать как оценку энергии π -стэкинга взаимодействия фотохромов в диадах [16]. Для конформеров **DoX-A** и **DoX-B** эта разность равна 18.43 ккал/моль, что сравнимо с аналогичным параметром для диады **D10** (20.69 ккал/моль), рассчитанном на том же уровне DFT [16]. Очевидно, большая сопряженная π -система PEQ-фотохрома, составляющая 28 π -электронов, способствует довольно сильному взаимодействию двух фотохромов в диадах **DoX** и **D10**.

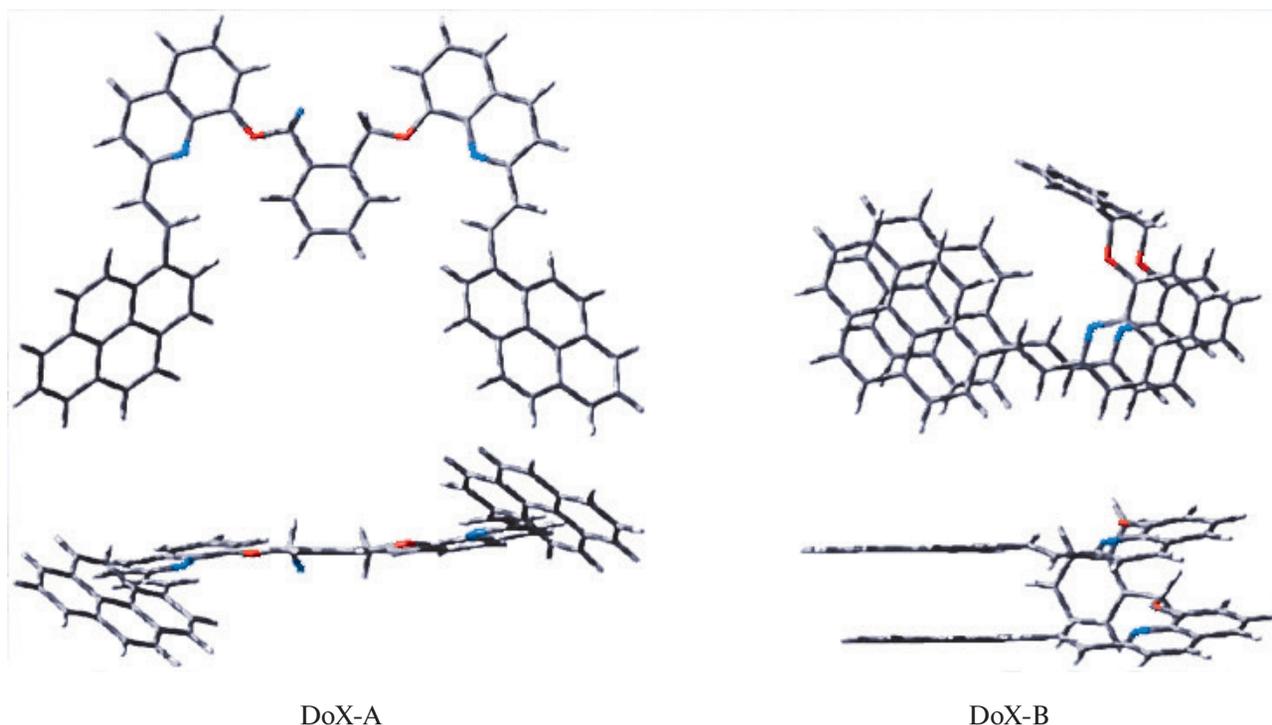


Рис. 6. Структуры конформеров диады DoX, оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G* (вид сверху и спереди).

Структура граничных молекулярных орбиталей (МО) – высшей занятой МО (ВЗМО) и нижней вакантной МО (НВМО) PEQ-фотохрома характерна для диарилэтиленов: ВЗМО является связывающей, НВМО – разрыхляющей по центральной двойной связи [15, 16]. Переход электрона с ВЗМО на НВМО в возбужденном состоянии фотохрома создает условия для реакции фотоизомеризации.

Структура ВЗМО, НВМО и ближайших к ним орбиталей в свернутом конформере **DoX-B** показана на рис. 7. Взаимодействие МО приводит к их делокализации по обоим фотохромам с преимущественной локализацией на том или ином фрагменте. При этом сохраняется связывающий для ВЗМО и разрыхляющий для НВМО характер по центральной двойной связи.

В табл. 1 приведены параметры спектров поглощения, рассчитанные для модельного фотохрома и конформера диады **DoX-B**: вертикальная энергия возбуждения, максимум полосы поглощения, сила

осциллятора и состав перехода. В обоих случаях ДВПП, обусловленная $S_0 \rightarrow S_1$ возбуждением, связана с переходом ВЗМО \rightarrow НВМО. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что для модельного фотохрома расчет завышает энергию ДВПП на 0.3 эВ. Расчет корректно предсказывает батохромный сдвиг ДВПП в диаде по сравнению с модельным фотохромом.

Таким образом, квантовохимические расчеты подтверждают склонность PEQ-фотохромов к π -стэкинг взаимодействию и образованию свернутых конформеров с батохромно смвинутым спектром поглощения, что соответствует экспериментальным данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование бифотохромной диады **DoX**, содержащей PEQ-фотохром, связанные между собой сравнительно жесткой *орто*-ксилиленовой группой, показало, что под действием света в диаде протекают две конкурентные реакции, реакция *транс-цис*-фо-

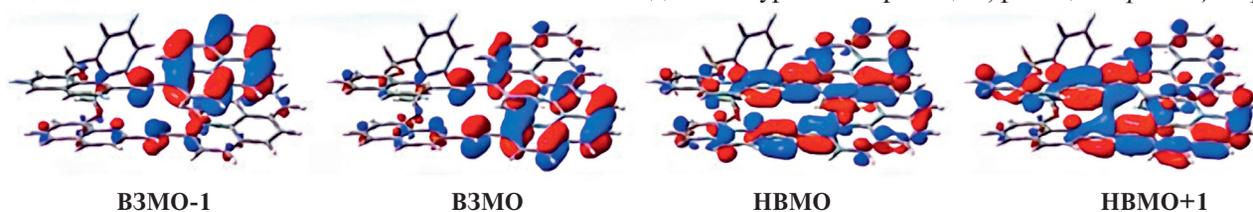


Рис. 7. Структура граничных МО, высшей занятой (ВЗМО, НОМО, H) и нижней вакантной (НВМО, LUMO, L) и соседних МО для конформера диады **DoX-B**, рассчитанная на уровне M06-2X/6-31G*.

Таблица 1. Вертикальные энергии возбуждения (E_{ex}), максимумы поглощения (λ_{max}), силы осцилляторов (f) и состав переходов (вклад >10%) в низшие синглетные возбужденные состояния модельного фотохрома **M1** и конформера диады **DoX-B**, рассчитанные методом TDM06-2X/6-31G*

Соединение	Сост. ^a	Состав ^b	%	E_{ex} (эВ)	λ_{max} (нм)	f
M1^b	S ₁	H → L	93	3.47	356.9	1.0338
	S ₂	H → L+2 H-2 → L	31 30	3.92	316.0	0.0056
	S ₃	H-1 → L H → L+1	59 18	4.16	298.2	0.1879
	S ₄	H-5 → L H-5 → L+1	36 24	4.24	292.2	0.0130
DoX-B	S ₁	H → L	75	3.17	391.2	0.0097
	S ₂	H-1 → L	83	3.43	361.0	1.0204
	S ₃	H → L+1	82	3.52	352.0	0.3685
	S ₄	H-1 → L+1 H → L	73 16	3.55	349.0	0.0232

^a Даны четыре низших синглетно-возбужденных состояний; обозначения МО: H (highest occupied) – ВЗМО, L (lowest unoccupied) – НВМО. ^b Приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 15%. * В расчете вместо октильной использовалась метильная группа.

тоизомеризации РЕQ-фотохромов и реакция меж-фотохромного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). По батофлорному сдвигу спектра флуоресценции диады **DoX** относительно спектра модельного фотохрома **M1** зарегистрирован эксимер, который является интермедиатом реакции ФЦП.

Сравнение свойств диады **DoX** со свойствами диады **D10**, содержащей такие же РЕQ-фотохромы, связанные между собой более гибкой декаметильновой группой, позволило сделать вывод, что эффективность реакции ФЦП (величина ϕ_{PCA}) в этих диадах определяется не структурой связывающей (мостиковой) группы, а сильным π -стэкинг взаимодействием РЕQ-фотохромов. Такое взаимодействию оказывает положительное влияние на первом этапе реакции ФЦП, способствуя образованию предорганизованных димерных структур в основном S₀ состоянии, дающих эксимер в возбужденном S₁ состоянии, но отрицательное влияние на втором этапе реакции, поскольку препятствует перемещению фотохромов относительно друг друга, которое необходимо для достижения конформаций, благоприятствующих реакции ФЦП.

В заключение отметим, что диарилэтиленовые диады можно рассматривать как новый класс фотохромов, действующих по механизму реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения [35]. Переключение между открытой (**DoX**) и закрытой (**CBoX**) формами нового фотохрома достигается за счет выбора длины волны облучения. Дополнительным преимуществом диады **DoX** является наличие флуоресценции и чувствительность к видимому свету.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gonzalez A., Kengmana E.S., Fonseca M.V., Han G.G.D. // *Materials Today Advances*. 2020. V. 6. P. 100058.
- Steen J.D., Duijnste D.R., Brown W.R. // *Surface Science Reports*. 2023. V. 78. P. 100596.
- Zhao J.-L., Li M.-H., Cheng Y.-M., Zhao X.-W., Xu Y., Cao Z.-Y., You M.-H., Lin M.-J. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 475. P. 214918.
- Di Martino M., Sessa L., Diana R., Piotto S., Concilio S. // *Molecules*. 2023. V. 28. P. 3712.
- Wang Z., Holzel H., Moth-Poulsen K. // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 7313.
- Mandal M., Banik D., Karak A., Manna S.K., Mahapatra A.K. // *ACS Omega*. 2022. V. 7. P. 36988.
- Kim D., Park S.Y. // *Adv. Opt. Mat.* 2018. V. 6. P. 1800678.
- Будыка М.Ф. // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. С. 181.
- Ширинян В.З., Лоншаков Д.В., Львов А.Г., Краюшкин М.М. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 511.
- Leistner A.-L., Pianowski Z.L. // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. e202101271.
- Gao M., Kwaria D., Norikane Y., Yue Y. // *Nat Sci*. 2023. V. 3. e220020.
- Kobauri P., Dekker F.J., Szymanski W., Feringa B.L. // *Angew. Chem.* 2023. e202300681.

13. Wang H., Bisoyi H.K., Zhang X., Hassan F., Li Q. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. e202103906.
14. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 477
15. Budyka M.F., Li V.M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 213.
16. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозмороз С.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. С. 2013.
17. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Гак В.Ю., Гринева И.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 204.
18. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
19. Bera S., Bera A., Banerjee D. // Org. Lett. 2020. V. 22. P. 6458.
20. Sahu K.B., Ghosh S., Banerjee M., Maity A., Mondal S., Paira R., Saha P., Naskar S., Hazra A., Banerjee S., Samanta A., Mondal N.B. // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. P. 94.
21. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
22. Gaussian 09, Revision D.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
23. Fischer E. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3704.
24. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. С. 497.
25. Pomerantsev A.L. Chemometrics in Excel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.
26. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 369.
27. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. 120565.
28. Braslavsky S.E., Fron E., Rodriguez H.B., Roman E.S., Scholes G.D., Schweitzer G., Valeur B., Wirz J. Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 1444.
29. Kovalenko N.P., Abdukadirov A., Gerko V.I., Alfimov M.V. // J. Appl. Spectrosc. 1980. V. 32. P. 607.
30. Kovalenko N.P., Abdukadirov A., Gerko V.I., Alfimov M.V. // J. Photochem. 1980. V. 12. P. 59.
31. Truong V.X., Li F., Ercole F., Forsythe J.S. // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 464.
32. Tomotaka N., Katsuhiko T., Yasuhiko S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 419.
33. Mazzucato U., Momicchioli F. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1679.
34. Chung J.W., You Y., Huh H.S., An B.K., Yoon S.J., Kim S.H., Lee S.W., Park S.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8163.
35. Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Tovstun S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 24137.

УДК 535.71; 544.52

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ, ПОИСК НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

© 2024 г. В. А. Кузьмин^а, Т. Д. Некипелова^а, Е. Н. Ходот^б, В. В. Шахматов^{а,*}

^а Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия

^б Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., д. 47, Москва, 119991 Россия

*E-mail: shv85@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята в печать 18.09.2023 г.

В обзоре обобщены и систематизированы данные по строению, фотохимическим и фотофизическим свойствам фурукумаринов (псораленов) и их аналогов, представлены современные представления о роли триплетных состояний и реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения при взаимодействии этих соединений с биомакромолекулами (ДНК, белками, липидами) после фотовозбуждения светом УФ-А диапазона (320–390 нм), а также реакции переноса электрона и взаимодействия триплетов фурукумаринов с кислородом с образованием активных форм кислорода. Взаимодействие триплетов фурукумаринов с биомакромолекулами является основой фотохимиотерапии (ПУВА-терапии). Использование в ПУВА-терапии фурукумаринов растительного происхождения выявило ряд нежелательных побочных явлений, поэтому в последние годы предпринимаются попытки синтеза новых соединений для фотохимиотерапии. В обзоре рассматриваются современные направления этих работ: это модифицированные псоралены, производные ангулярных фурукумаринов, ангелицина и аллопсоралена, и азотсодержащие изостеры псоралена, фуорохинолины и фуородигидрохинолины.

Ключевые слова: триплетное состояние, [2+2]-фотоциклоприсоединение, фотохимиотерапия, псорален, фуородигидрохинолин

DOI: 10.31857/S0023119324010034 EDN: KBWNGI

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что фотовозбуждение сложных органических соединений в триплетное состояние приводит к возрастанию их реакционной способности, и триплетные состояния молекул вступают в химические реакции, которые не протекают в основном синглетном состоянии. Гибель триплетных состояний в основное синглетное состояние происходит в результате запрещенной по спине интеркомбинационной конверсии (ИКК), что приводит к более долгому времени жизни триплетов по сравнению с возбужденным синглетным состоянием, и за это время триплеты успевают вступить в различные реакции с другими молекулами. Эти факторы определяют важную роль триплетных состояний в фотохимических процессах.

К реакциям, характерным для триплетных состояний, относятся триплет-триплетная аннигиляция, образование синглетного кислорода, реакция переноса электрона, а также реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием циклобутанового кольца, которая происходит между двумя молекулами с двойной связью C=C, одна из которых находится в триплетном состоянии. Согласно правилу

Вудворда–Гофмана [2+2]-циклоприсоединение является термически запрещенной, но фотохимически разрешенной перициклической реакцией [1, 2]. Эти свойства триплетных состояний находят применение не только в синтетической органической химии, но и в ряде других направлений химии, биологии и медицины [3–9].

В современной медицине для лечения ряда заболеваний широкое применение получили технологии, позволяющие локально работать с пораженными участками внутренних органов и кожи человека. Данные технологии основаны на возбуждении узкополосным светом фотосенсибилизатора (ФС). Наиболее широкую известность получил метод фотодинамической терапии онкологических заболеваний, в котором воздействие на раковые клетки осуществляется синглетным кислородом и/или активными формами кислорода (АФК), которые генерируются при взаимодействии триплетных молекул красителей непосредственно с основным триплетным состоянием кислорода или радикальными продуктами, образованными в результате фотопереноса электрона с кислорода [6, 7]. Фотохимиотерапия или ПУВА-терапия (англ. PUVA образовано

из начальных букв слов «psoralens» и «ultraviolet A») представляет собой метод лечения ряда кожных заболеваний с использованием ФС, поглощающих в УФ-А области (320–390 нм) [9, 10]. История применения этого метода уходит в античный Египет, Индию и Китай, где было замечено, что у людей с витилиго после приема отвара плодов *Ammi majus* или *Psoralea corylifolia*, произрастающих по берегам Нила или в Азии, с последующим облучением солнечным светом наблюдалось восстановление меланина в коже [10–15].

Наиболее распространенными кожными заболеваниями во всем мире являются псориаз, склеродермия, витилиго, морфея, атопический дерматит, экзема. Псориаз в своей хронической форме с проявлением поражений кожи встречается приблизительно у 2% населения земного шара [16]. В середине XX в. на основе наблюдений за применением народных методов лечения с использованием отваров из растительного сырья и с последующим воздействием солнечного света был разработан метод фотохимиотерапии (ПУВА-терапия) [10–12, 15, 17, 18]. Были выделены активные вещества из растительного сырья и показано, что действующими ФС являются замещенные фурукумарины (псоралены). В обзоре [15] показаны этапы развития фотохимиотерапии от античных времен до начала 90-х годов двадцатого века.

Механизм терапевтического действия псораленов на клетки кожи человека связывают с образованием продуктов [2+2]-фотоциклоприсоединения в результате взаимодействия между триплетным электронно-возбужденным состоянием псоралена и тиминовым основанием ДНК [7, 10, 13, 19–21]. Длительное применение псораленов при лечении кожных заболеваний выявило возникновение побочных токсических эффектов ПУВА-терапии [9, 10, 22–24]. Как правило, основным побочный эффект от ПУВА-терапии заключается в развитии эритемы (солнечный ожог), сухости кожи, сопровождающейся зудом, отеком, вплоть до развития буллезных поражений. Был обнаружен фотоцитотоксичный эффект от использования псораленов, который может приводить к точечным мутациям и онкологическим заболеваниям. Полагают, что способность псораленов при фотовозбуждении образовывать ковалентные связи (кросс-сшивки) между двумя пиримидиновыми основаниями, расположенными на противоположных нитях ДНК, является причиной нарушения клеточной пролиферации, с возможным дальнейшим развитием онкологических заболеваний [10, 20, 22, 24–26]. В этой связи, пред-

ставляется актуальной задача по поиску новых ФС, которые отвечали необходимым условиям для применения в ПУВА-терапии: образовывали триплетные состояния с высоким квантовым выходом при фотовозбуждении светом УФ-А диапазона, эффективно взаимодействовали с пиримидиновыми основаниями ДНК с образованием аддуктов и не обладали побочными токсичными эффектами.

В последние годы предложены новые методы лечения бляшечного псориаза с использованием препаратов на основе моноклональных антител антиинтерлейкина-23p19 (anti-interleukin-23p19 monoclonal antibody), таких как бродалумаб (brodalumab), гуселькумаб (guselkumab), иксекизумаб (ixekizumab) и рисанкизумаб (risankizumab-rzaa) [27, 28]. Однако эти методы не получили широкого распространения из-за высокой стоимости используемых препаратов. В то же время, наблюдается увеличение публикаций, посвященных детальному исследованию механизма и разработке новых препаратов для фотохимиотерапии [9, 19, 29–31].

Данный обзор посвящен описанию фотохимических и фотофизических свойств псораленов, механизму их взаимодействия с биомакромолекулами под действием света и современным направлениям по поиску новых ФС для фотохимиотерапии с менее выраженной фототоксичностью.

ПСОРАЛЕНА, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА, ПУВА-ТЕРАПИЯ

Многие растения по всему миру содержат в своем составе псоралены. Экстракты из этих растений нашли широкое применение в народной медицине в качестве самостоятельных медикаментозных средств. Псоралены также вызывают научный интерес в качестве противоопухолевых, противовирусных и антибактериальных препаратов [14]. Однако наиболее эффективное применение препаратов на основе псораленов осуществляется при сочетании с УФ-А облучением по методу ПУВА.

В качестве ФС в ПУВА-терапии применяются и исследуются натуральные псоралены и синтетические фурукумарины (схема 1): псорален, ангелицин, 5-метоксипсорален (5-МОР), 8-метоксипсорален (8-МОР) и 4,5',8-триметилпсорален (4,5',8-ТМР). Несмотря на длительные исследования различных псораленов, к применению как перорально, так и наружно (в виде растворов, кремов, ванн) одобрены только три соединения: 5-МОР, 8-МОР и 4,5',8-ТМР. Наиболее широко используемым в различных странах является 8-МОР, который в США является единственным препаратом, разрешенным

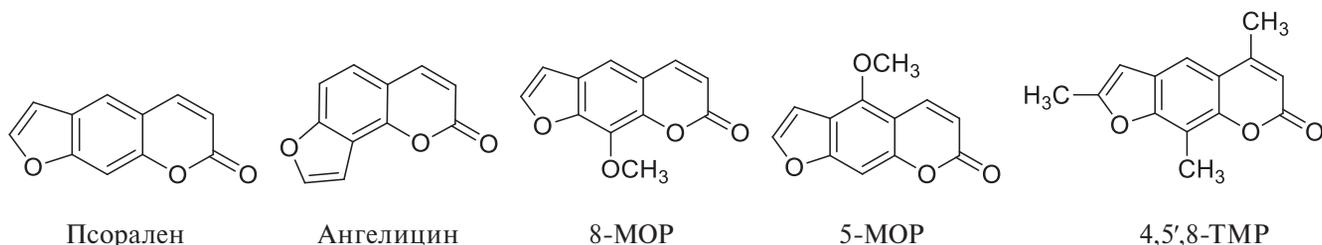


Схема 1.

FDA для использования в клинической практике [13, 32, 33].

Основным механизмом действия ПУВА считается взаимодействие активированного светом ФС с ДНК псориаических клеток. В результате образуются монофункциональные связи с пиримидиновыми основаниями, а затем бифункциональные связи и перекрестные сшивки между цепями ДНК, или ДНК и белками, или липидами мембран. Это приводит к торможению клеточного деления за счет временного подавления синтеза нуклеиновых кислот и белка. Необходимо отметить, что только образование монофункциональных связей (образование моноаддукта (МА)) между молекулой псоралена и основанием ДНК является эффективным при фототерапии, так как образование перекрестных сшивок между цепями ДНК увеличивает риск развития онкологических заболеваний. Фотоконъюгация псораленов и ДНК подтверждена химическим анализом продуктов взаимодействия псораленов с ДНК и олигонуклеотидами, а также электронной микроскопией *in vivo* и *in vitro* [20, 34, 35]. Проблеме возникновения различных нежелательных последствий ПУВА-терапии, в том числе онкологических заболеваний, и протоколу лечения псориаза, а также других кожных заболеваний с применением псораленов, посвящено большое количество исследований, начиная с 90-х годов прошлого века и до настоящего времени [22, 23, 36–56]. Фурокумарины также используют в лечении раковой Т-клеточной лимфомы и некоторых инфекций, связанных со СПИДом. В этом случае, отведенную, внешнюю кровь облучают с фотоактивным 8-MOP в искусственно созданной подвижной системе [56, 57].

МЕХАНИЗМ ФОТОРЕАКЦИЙ ПСОРАЛЕНОВ

Развитие новых кинетических спектральных методов с временным разрешением до наносекунд стимулировало активное исследование механизма фотофизических и фотохимических процессов, происходящих при фотовозбуждении псораленов, а также их биомедицинских последствий. Начиная

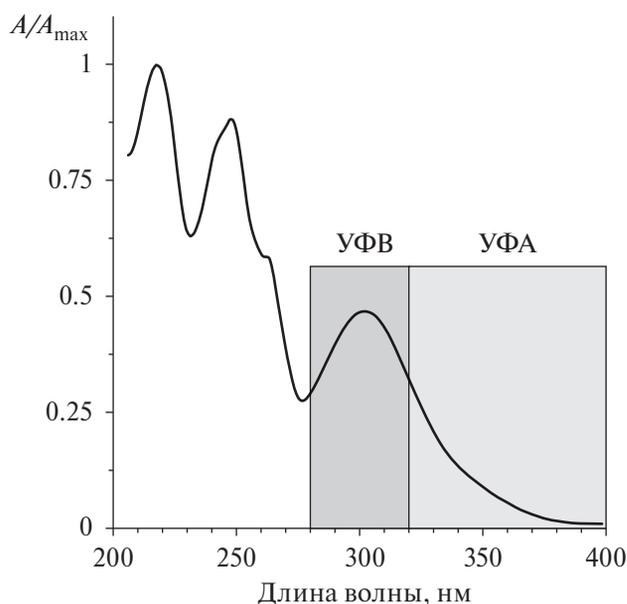


Рис. 1. Спектр поглощения раствора 8-MOP в PBS буфере (рН 7.2), нормированный по коротковолновому максимуму поглощения.

с конца 70-х и до настоящего времени опубликовано несколько обзоров, освещающих различные аспекты фотофизики, фотохимии и фотобиологии псораленов [7, 10, 13, 58–61]. Длинноволновая полоса поглощения псораленов находится в пограничном диапазоне УФ-А–УФ-В: для 8-MOP плечо в области 330–380 нм и $\lambda_{\max} = 300$ нм (рис. 1).

Интенсивное изучение спектральных свойств, квантовых выходов триплетного состояния различных псораленов и тушение триплетного состояния основаниями ДНК и аминокислотами показало, что для этих соединений характерны как относительно интенсивная флуоресценция, так и фосфоресценция в низкотемпературных матрицах [58, 62]. Квантовые выходы флуоресценции и триплетного состояния сильно снижаются при понижении полярности растворителя [58]. Во время-разрешенных пико- и наносекундных экспериментах в различных растворителях было показано, что возбужденное синглетное состояние 8-MOP имеет две сильные полосы поглощения с максимумами 430 и 630–690 нм.

Время жизни первого возбужденного состояния S_1 , τ_S , изменяется от величины <10 пс в низко-полярных растворителях (толуол, тетрагидрофуран) до 2.7 нс в сильно полярных растворителях (трифторэтанол, гексафторизопропанол) [62].

Триплетные спектры 8-МОР, 5-МОР и 3-карбетоксипсоралена (**3-CPs**) сильно меняются при переходе от растворителей, образующих Н-связи (вода, спирты) к растворителям, не способным к их образованию (бензолу или ацетонитрилу), при этом спектры незамещенного псоралена практически не зависят от растворителя [63]. С помощью теоретического рассмотрения методом CNDO/S было объяснено существование различных типов триплетов. Для 8-МОР, 5-МОР и 3-CPs триплетные состояния в воде рассматриваются как триплетные эксиплексы ${}^3(\text{FC}^{\delta-} \cdot \text{H}_2\text{O}^{\delta+})$, что соответствует тому, что спектры этих состояний близки к спектрам соответствующих анион-радикалов.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей квантовых выходов от полярности растворителей были проведены квантово-химические расчеты структуры псораленов и их возбужденных состояний [63–68]. Основные каналы дезактивации возбужденного синглетного состояния, безызлучательная внутренняя конверсия (ВК) $S_1 \rightarrow S_0$ и ИКК $S_n \rightarrow T_m$ обсуждаются в литературе [64]. Показано, что образование комплексов между псораленами и молекулой метанола изменяет характер возбужденных синглетных и триплетных состояний и их положение.

Квантово-химическое исследование возбужденных состояний псораленов, в котором были вычислены константы скорости ИКК псоралена с использованием прямого и вибронного спин-орбитального (СО) взаимодействия показали, что включение вибронного СО взаимодействия в расчеты позволяет учесть влияние растворителя [66, 67]. Действительно, рассчитанные только для прямого СО взаимодействия, константы скорости имеют значения $k_{\text{ИКК}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ в результате перехода $S_2(n \rightarrow \pi^*) \rightarrow T_1(\pi \rightarrow \pi^*)$, тогда как скорость перехода $S_1(\pi \rightarrow \pi^*) \rightarrow T_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ не превышает значений $k_{\text{ИКК}} = 10^5 \text{ с}^{-1}$. После включения вибронного СО взаимодействие для перехода $S_1(\pi \rightarrow \pi^*) \rightarrow T_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ были получены константы скорости $k_{\text{ИКК}} = 3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, при этом безызлучательный переход из $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ состояния в почти вырожденное $T_3(\pi \rightarrow \pi^*)$ является менее эффективным ($k_{\text{ИКК}} = 10^7 \text{ с}^{-1}$). Основываясь на вычисленных скоростях ИКК и изменениях возбужденного состояния в различных растворителях, было предположено, что экспериментально наблюдаемый высокий квантовый выход триплетного со-

стояния псоралена в полярной протонной среде обусловлен в первую очередь благодаря $S_1(\pi \rightarrow \pi^*) \rightarrow T_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ переходу. Авторы [66, 67] делают вывод, что ИКК для гетероароматических систем $(\pi \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$, осуществляемая путем прямого и вибронного спин-орбитального взаимодействия, является общим механизмом заселения триплетного состояния.

Интеркаляция псораленов между соседними парами оснований ДНК с образованием нековалентно-связанных комплексов является первым и важным шагом, обеспечивающим их дальнейшую активность под действием облучения [19, 69–74]. Известно, что реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения очень чувствительна к взаимному расположению исходных алкенов [75]. Поэтому эти реакции часто проводят в твердой фазе [76] или в полости самоорганизованных структур [77]. В этих случаях образующаяся суп-структура продукта определяется упаковкой в кристалле или в системе хозяин–гость. В разбавленном растворе эти реакции проходят с меньшим выходом и с большим разнообразием образующихся структур.

Результаты расчетов методом молекулярной механики комплексов 3-CPs, 5-МОР, 8-МОР, 7-метилпиридо[3,4-с]псоралена (**MePyPs**) и 7-метилпиридо[4,3-с]псоралена (**2N-MePyPs**) с двухцепочечным дуодекануклеотидом $d(\text{CGCGATATCGCG})_2$ показало, что при интеркаляции плоскость псораленов перпендикулярна оси геликса, при этом различные заместители действуют специфично, выталкивая часть молекулы или к малой или к большой бороздке [69]. Поэтому интеркаляция несимметрична по отношению к двум цепям ДНК, и на основании относительного положения псоралена и соседнего тимина было сделано предположение, что в случае 3-CPs, MePyPs и 2N-MePyPs будут образовываться МА по фурановому циклу (**ФМА**), в случае 5-МОР предпочтительно образование МА по пирановому циклу (**ПМА**) и оба типа МА могут образовываться в случае 8-МОР (схема 2). Следует отметить, что эти теоретические предположения хорошо коррелируют с экспериментальными данными [33].

Молекулярный докинг комплексов модельных ДНК ($(d(\text{CCTTGCTACCTT}))_2$ и $d(\text{TATATATATATA})_2$) и псоралена, в котором лиганд выступал или как интеркалятор, или связывался с малой бороздкой ДНК показал, что наиболее выгодным является интеркаляция в 5'-ТрА сайт в АТ окружении (poly-ТА ДНК) [74]. В случае нелинейного аллопсоралена наиболее выгодным оказалось

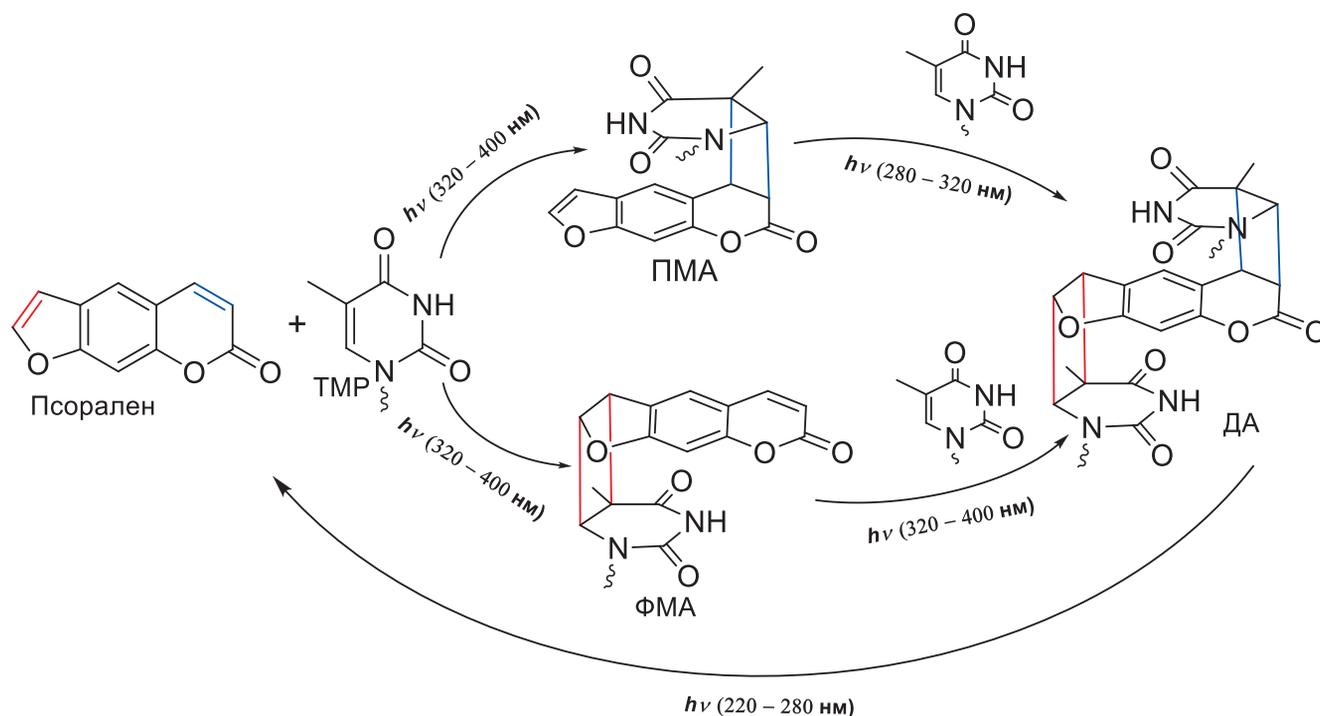


Схема 3.

мидином и уридином показало, что квантовый выход триплета для МА 3-СРs много выше, чем для 8-МОР. Тем не менее, ДА образуется из МА 8-МОР и не образуется из МА 3-СРs, что объясняется стерическими затруднениями, вызванными карбэтоксигруппой в положении 3 пиридинового гетероцикла.

Несмотря на широкое применение ПУВА-терапии и описание продуктов взаимодействия фурукумаринов с тиминовыми основаниями, детальный механизм этого взаимодействия до сих пор активно дискутируется [19, 33]. Теоретически механизм взаимодействия псоралена с тиминем и пути образования ФМА и ПМА из возбужденных синглетных и триплетных состояний псоралена и тимина впервые был исследован в [84]. При этом авторы полагают, что ФМА может образовываться как из возбужденного триплетного состояния, так и из возбужденного синглетного состояния, а ПМА только из триплетного состояния. Расчеты были проведены для молекулы тимина, однако авторы считают, что в реальной системе с псораленом, интеркалированным в ДНК, большую роль может играть взаимное расположение псоралена и тиминового основания. Также отмечается, что заместители в пириновом кольце препятствуют образованию диаддуктов, что было позже показано экспериментально [33]. Рассчитанные в [84] структуры моноаддуктов имеют *транс*-конфигурацию, что не совпадает с экспериментально установленной *цис*-*суп*-структурой [20, 83]. По-видимому, это объясняется стерическими

затруднениями при образовании продуктов в реальных молекулах двунитевой ДНК, в то время как расчет проводили для индивидуальной молекулы тимина без рибозного остатка.

В последние годы с использованием современных спектральных и время-разрешенных методов был исследован детальный механизм образования аддуктов псораленов с тиминовыми основаниями ДНК для 4'-аминометил-4,5',8-триметилпсоралена (АМТ) [19] и для используемых в ПУВА-терапии 8-МОР, 4,5',8-ТМР и 5-МОР [33]. Были обсуждены различия в образовании циклобутановых димеров (ЦБД) между соседними тиминовыми основаниями ДНК при фотоповреждении и при взаимодействии триплетов АМТ с теми же тиминовыми основаниями. В первом случае образование ЦБД происходит только при фотооблучении светом УФ-С диапазона [85–87]. Методом фемтосекундной спектроскопии с УФ накачкой и ИК регистрацией было показано, что образование ЦБД между двумя тиминовыми основаниями происходит в течение нескольких сот фс через возбужденное синглетное состояние [87]. Это означает, что циклобутановый димер образуется по согласованному механизму Вудворда–Гофмана [1, 2]. Исследование димеризации тиминовых оснований через триплетное состояние затруднено в связи с очень низким квантовым выходом триплетного состояния при прямом фотовозбуждении. Эксперименты с прямым и сенсibilizированным возбуждением показывают, что квантовый выход

димеризации из триплетного состояния низок (< 0.1) [87].

Важное отличие образования фотоаддуктов в случае псораленов заключается в том, что оно происходит под действием УФ-А облучения и в реакции принимают участие триплеты псораленов. Метод наносекундной спектроскопии с УФ накачкой и ИК регистрацией и квантово-химические расчеты позволили охарактеризовать фотоиндуцированное присоединение АМТ к тимину (Т) (схема 4) [19]. Было однозначно показано, что присоединение происходит через триплетный канал в микросекундном временном диапазоне и включает в себя интермедиат, который авторы относят к бирадикалу $^3(\text{AMT}^{\bullet} - \text{T}^{\bullet})$. На основании квантово-химических расчетов предполагается, что этот бирадикал является результатом образования одинарной связи между положением 5' фуранового цикла АМТ в триплетном состоянии и положением 6 тимина [81]. DFT расчеты показывают, что триплетный бирадикал не распадается на исходные АМТ и тимин из-за высокого барьера в 83.7 кДж/моль. Это означает, что большинство бирадикалов превращаются в фотоаддукт (АМТ=Т) путем замыкания цикла.

Методами стационарной УФ и ИК спектроскопии и наносекундного фотолиза на примере применяемых на практике 8-МОР, 4,5',8-ТМР и 5-МОР с использованием синтетической двухцепочечной ДНК, включающей только адениновые (А) и тиминные (Т) основания (АТ-ДНК), было показано, что фотоциклоприсоединение 8-МОР и 4,5',8-ТМР к АТ-ДНК происходит аналогично фотоприсоединению АМТ и включает триплетное состояние и бирадикальный интермедиат [33]. Что касается 5-МОР, то в этом случае подтверждено, что образование моноаддукта по пироновому кольцу предпочтительно.

Таким образом, экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты однозначно показали, что реакция фотоциклоприсоединения между молекулами псораленов и тиминными основаниями ДНК происходит из возбужденного триплетного состояния псоралена, а направление присоединения и возможность образования ДА зависит от исходной структуры псоралена. Интересно отметить, что для наиболее широко применяемого в лечебной практике 8-МОР зафиксировано эффективное образование ДА.

Экспериментально установлено, что под действием света псоралены образуют циклобутановые аддукты не только с ДНК, но и с другими биомолекулами с двойными связями: белками, аминокислотами, ненасыщенными жирными кислотами и фосфолипидами [88–97]. По аналогии с диаддуктами с тиминными основаниями ДНК возможно образование кросс-сшивок между молекулами ДНК и белками (DPC) [94]. Способность некоторых линейных и ангулярных фурукумаринов образовывать DPC под действием УФ-А облучения была показана на клетках яичника китайского хомяка. Линейные фурукумарины, псорален и 8-МОР, образуют такие сшивки в большом количестве, в то время как 4-метилангелицин и 4,4'-диметилангелицин образуют только небольшое их количество, а ангелицин и 4,6,4'-триметилангелицин неспособны вызывать повреждения. Авторы [94] считают, что способность образовывать DPC является свойством фототоксических фурукумаринов и вызывает поражения кожи в виде эритемы.

Взаимодействие триплетов псораленов с липидами нарушает ключевые клеточные функции такие, как организация и целостность мембран. Было показано, что 20% лимфоидных клеток, инкубированных с 8-МОР, погибают в течение секунды после облучения УФ-А из-за повреждения мембраны [96]. Более того, эксперименты *in vivo* на крысах альбиносах Wistar, обработанных 8-МОР, показали, что после облучения около 26% обнаруженных фотоаддуктов являются фотоаддуктами ненасыщенных липидов мембран, а 57% фотоаддуктами с белками, это выше, чем наблюдаемое количество фотоаддуктов для ДНК/РНК (17%) [97].

Другой тип реакций включает в себя реакции фотовозбужденных молекул фурукумаринов с кислородом с последующей генерацией синглетного кислорода и АФК, которые ответственны за повреждение клеточных мембран. Этот механизм известен как фотодинамическая терапия и считается, что он играет незначительную роль в ПУВА-терапии [61, 81]. Существует консенсус, что в фотоиндуцированных реакциях образования аддуктов с ДНК и в реакциях с кислородом псоралены принимают участие в триплетном электронно-возбужденном состоянии. На примере ряда фурукумаринов было показано, что синглетный кислород образуется при облучении УФ-А светом кислородсодержащих растворов

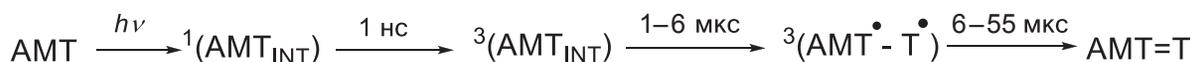


Схема 4.

8-МОР, 5-МОР, 4,5',8-ТМР, 5,8-диметоксипсоралена (5,8-МОР), 3-СРs и других, при этом образования синглетного кислорода не было зарегистрировано для ангелицина [61]. В бензольных растворах не было зарегистрировано образования супероксид радикала. Квантовые выходы синглетного кислорода в водных растворах фурукумаринов невелики и составляют: 0.18 (псорален), 0.013 (5-МОР) и 0.035 (8-МОР). Наблюдается уменьшение квантовых выходов синглетного кислорода для замещенных псораленов по сравнению с незамещенным. Было зарегистрировано образование значительного количества синглетного кислорода для нековалентных комплексов 8-МОР с бычьим ДНК и для ковалентных аддуктов. Введение 8-МОР в липосомы яичного фосфатидилхолина приводит к перекисному окислению липидов [98]. Теоретически методом TD-DFT с включением континуальной модели для учета влияния растворителя были исследованы фототоксические реакции возбужденных фурукумаринов с молекулярным кислородом [74]. Было сделано заключение, что фурукумарины действительно вступают в реакции с молекулярным кислородом и способны генерировать как синглетный кислород, так и супероксид радикал. Однако при определенных условиях супероксид радикал может восстанавливать триплет псоралена, предотвращая таким образом образование АФК.

В литературе рассматривается возможность образования катион- и анион-радикалов в результате переноса электрона от возбужденной молекулы псоралена на основание ДНК или с гуанозинового основания ДНК на псорален, а также аутоионизация за счет переноса электрона между двумя молекулами псоралена [63, 65, 74, 75]. Что касается реакций переноса электрона в псораленах при фотовозбуждении, то при тушении триплетного состояния 4',5'-дигидропсоралена аминокислотой триптофаном образуются анион-радикал псоралена и катион-радикал триптофана, т.е. происходит перенос электрона от триптофана на триплет 4',5'-дигидропсоралена.

Методом фемтосекундной лазерной спектроскопии было показано, что эффективный фотоиндуцированный перенос электрона с образованием анион-радикала происходит в АМТ, интеркалированном в ДНК [63]. Поскольку это противоречит общепринятому механизму образования аддуктов с тиминовыми основаниями ДНК, то этот процесс был детально исследован с использованием синтезированных модельных ДНК. На примере взаимодействия АМТ с короткими синтетическими ДНК

дуплеками, включающими или только GC основания, или только AT основания было однозначно показано, что в случае АТ ДНК образуются аддукты с участием триплетов АМТ, а в случае GC ДНК основания гуанина эффективно восстанавливают АМТ. Этот процесс происходит в возбужденном синглетном состоянии АМТ, что приводит к уменьшению времени жизни возбужденных синглетов более чем на два порядка, и триплеты практически не образуются [65]. Гибель анион-радикала происходит в реакции рекомбинации с катион-радикалом гуанина. Время жизни образующегося анион-радикала АМТ составляет ~ 10 пкс. Поскольку использование псораленов в медицинских целях предполагает образование аддуктов с ДНК, а ДНК в живых организмах содержит все типы оснований, то при исследовании взаимодействия псораленов с ДНК квантовые выходы образования аддуктов существенно ниже, чем в модельных системах. Авторы предполагают, что повысить выход аддуктов и подавить нежелательный фотоиндуцированный перенос электрона можно с помощью дизайна псораленов, активных к образованию аддуктов.

Известно, что G-квадруплексы ДНК являются целями для противораковых препаратов и их взаимодействие с малыми молекулами становится важной областью исследований. Калориметрическими и спектроскопическими методами были исследованы последствия взаимодействия АМТ с 22-мерной теломерной последовательностью AGGG(TTAGGG)₃, образующей G-квадруплексы [99]. Установлено, что при фотовозбуждении образуется ион-радикальная пара (АМТ⁻·G⁺·) с временем жизни 30 пкс. Авторы полагают, что псоралены могут рассматриваться как перспективный класс соединений для развития противораковой терапии.

Экспериментально зарегистрировано образование катион-радикалов 5-МОР, 8-МОР и 4,5',8-ТМР при прямом фотовозбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$) в водных или ацетонитрильных растворах, насыщенных кислородом, с квантовыми выходами, не превышающими 0.02 [72, 100, 101]. Фотоионизация происходит в результате однофотонного процесса из возбужденного синглетного состояния. Катион-радикалы 8-МОР взаимодействуют с гуанозин монофосфатом (GMP) с константой скорости, близкой к диффузионной, при этом константа скорости с аденозин монофосфатом ниже на 2 порядка, а реакция с пиримидиновыми основаниями происходит еще медленней [72]. Образовавшийся катион-радикал GMP⁺· депротонируется с образованием радикала GMP[·].

По аналогичной схеме катион-радикал 8-MOP взаимодействует с легкоокисляющимися аминокислотами (триптофаном и тирозином) и диенами. Таким образом, в результате взаимодействия катион-радикалов псораленов с GMP, аминокислотами и диенами в реакции одноэлектронного окисления субстрата восстанавливается исходный псорален и образуется окисленный нуклеотид, аминокислота или компонент мембраны соответственно. Это отличает эти реакции от образования циклоаддуктов с тиминовыми основаниями, в которых происходит необратимое связывание псораленов и соответственно их расщевление [72].

Была предложена модель оценки количественного соотношения структура–реакционная способность (QSPR) и прогноза эффективности образования и реакций триплетного состояния фурукумаринов [102]. Модель была опробована на 26 фурукумаринов, включая псоралены и ангелицины. Была оценена возможность образования триплетов, активных форм кислорода и катион- и анион-радикалов с участием триплетов. Расчеты показали, что образование катион- и анион-радикалов в реакции аутоионизации маловероятно, но возможно в реакции переноса электрона между двумя триплетными.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОИСКА НОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПУВА-ТЕРАПИИ

Фотосенсибилизаторы на основе псораленов

Более 20 лет назад появился обзор научных исследований и медицинских данных, полученных за 50 лет активного применения ПУВА-терапии [10]. В этом обзоре отмечались как достижения метода, так и побочные явления, которые были выявлены на основании медицинской статистики. Эта публикация инициировала поиск новых препаратов для ПУВА-терапии, которые сохраняли бы положительные свойства псораленов: образование нековалентных связей с ДНК, фотоиндуцированное присоединение к тиминовым основаниям ДНК с образованием моноаддуктов, но при этом были бы лишены их отрицательных качеств – образование кросс-сшивок между молекулами ДНК в дуплексе за счет диаддуктов. Интересно отметить, что один из авторов обзора [10] Ф.П. Гаспарро (F.P. Gasparro) все прошедшие годы продолжал исследования соединений на основе псораленов для ПУВА-терапии. Недавно появилась большая статья возглавляемого им коллектива авторов, в которой проводится сравнительное исследование 73 новых соединений на основе линейных псораленов с различными заме-

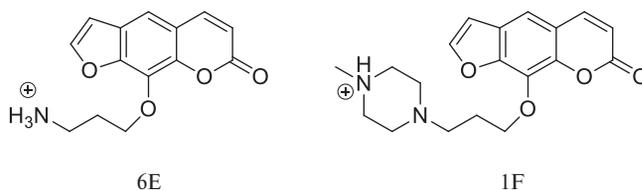


Схема 5.

стителем [31]. В этой работе сопоставляются такие свойства псораленов, как их способность к интеркаляции в структуру ДНК, их токсичность и фотоцитотоксичность. При скрининге способности индуцировать смерть клеток были выявлены два производных из 73 (6E и 1F, схема 5), которые более фотоцитотоксичны, чем АМТ, один из наиболее перспективных псораленов на сегодняшний день. Была установлена корреляция между повышенным нековалентным связыванием с ДНК и фотоцитотоксичностью. Наиболее активные производные содержат положительно заряженные заместители, которые увеличивают интеркаляцию псораленов.

В похожем направлении работают авторы исследования, которые с целью увеличения растворимости и способности к интеркаляции в ДНК ввели в 8-MOP положительно заряженные заместители в положение 5 (схема 6) [29]. Действительно, синтезированные соединения обладают повышенной растворимостью (>1 мМ) по сравнению с 8-MOP (0.2 мМ) [33], а константа диссоциации комплексов с ДНК уменьшается с 1.1×10^{-3} М для 8-MOP до величины 9.2×10^{-6} М для ТМАРЕМ⁺.

Однако оценки показали, что эти соединения в возбужденном синглетном состоянии могут достаточно эффективно взаимодействовать с гуанозином в реакции переноса электрона, при этом экспериментально установлено, что эффективность их реакции с тиминовыми основаниями модельной АТ-ДНК низка. Авторы связывают этот факт с тем, что несмотря на низкую константу диссоциации нековалентного комплекса с ДНК объемный заместитель в положении 5 увеличивает расстояние между фу-

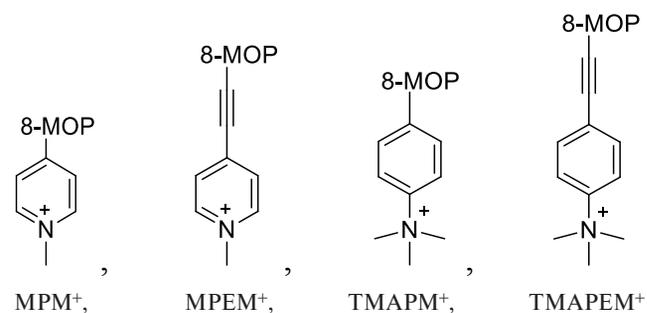


Схема 6.

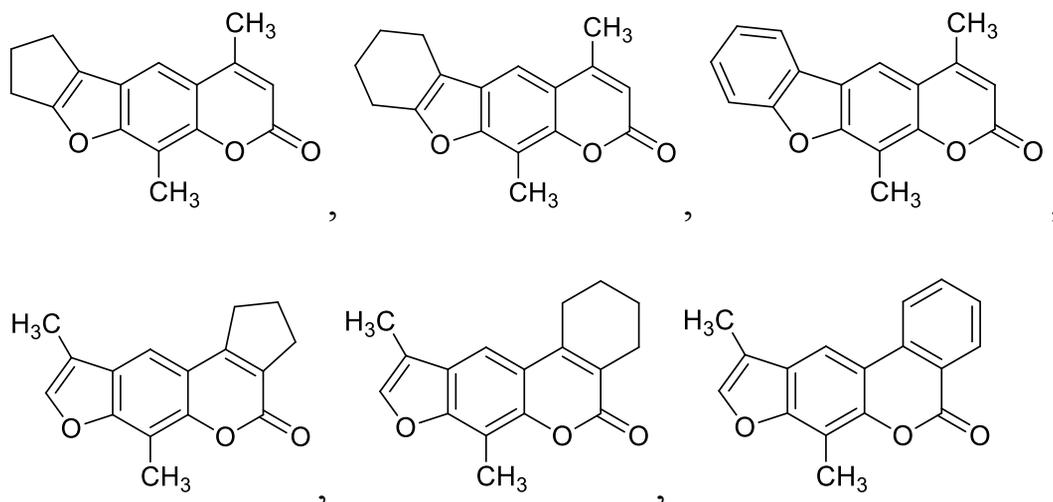


Схема 7.

рановым фрагментом молекулы псоралена и тиминовым основанием ДНК и таким образом существенно замедляет образование ФМА [29].

В качестве потенциальных препаратов для ПУВА-терапии были синтезированы и исследованы тетрациклические псоралены с циклопентановым, циклогексановым и бензольным циклами, присоединенным или к 4',5', или 3,4 фотоактивным двойным связям фурукумаринов (схема 7) [103, 104]. Исследования на двух линиях клеток (HeLa и HL-60) показало их большую антипролиферативную активность, чем 8-МОР. Кожная фототоксичность на морских свинках была ниже, а также была показана способность образовывать МА с ДНК и отсутствие ДА.

Другое направление поиска новых более эффективных и менее токсичных препаратов для ПУВА-терапии и фотоферезиса заключается в синтезе ангулярных псораленов на основе ангелицина и аллопсоралена [105, 106].

Фурохинолиноны

Были синтезированы и исследованы ангелициновые биоизостеры, а именно фурохинолиноны [107–109]. Среди них 1,4,6,8-тетраметилфуро[2,3-*h*]хинолин-2(1H)-он (FQ) [108] и 4,6,9-триметилфуро[2,3-*h*]хинолин-2(1H)-он (HFQ) [109] являются наиболее перспективными соединениями (схема 8).

По способности участвовать в реакции [2+2]-фототициклоприсоединения хинолиноны даже более активны, чем фурукумарины [110]. Синтезированные FQ и HFQ характеризуются очень сильной фотосенсибилизирующей активностью. Однако FQ демонстрирует явную кожную фототоксичность и кластогенную активность, но эти местные эффекты уменьшены или отсутствуют у HFQ. Оба соединения

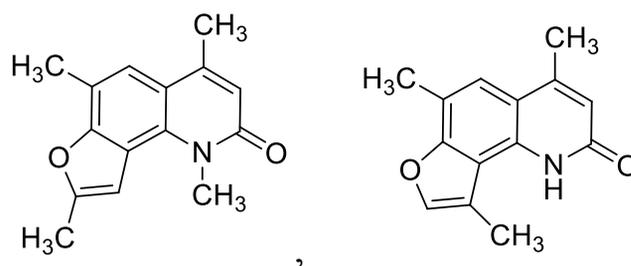


Схема 8.

образуют большое количество МА и DPC, без образования ДА. Вместе с тем оказалось, что образование и структура сшивок ДНК–белок отличается для этих двух соединений. DPC в случае FQ является настоящим бифункциональным аддуктом, в котором молекула FQ ковалентно связана между ДНК и белком [109]. Похожие на ДА, эти DPC образуются в двухстадийной реакции, сначала формируются ФМА по фурановому циклу между FQ и пиримидиновым основанием ДНК, а затем взаимодействие с протеином приводит к DPC. Используя хорошо известную технику двойного облучения FQ, наблюдали, что DPC является причиной его очень высокой кластогенной активности.

Отличие HFQ, индуцирующего DPC без соучастия в реакции, доказывает, что образование МА с HFQ идет без превращения в ДА. Этот пример, в котором ДНК и протеин напрямую взаимодействуют друг с другом, имеет сходство с DPC, вызванного УФ-С. Разная природа DPC, возможно, является одной из причин различия токсических свойств этих двух фурухинолинонов. Отсутствие кожной фототоксичности в случае HFQ может быть также вызвано возможной антиоксидантной активностью этого соединения, связанной с наличием группы NH в его структуре. Однако авторы исследования

не рассматривали такую возможность. Исследования на фотоцитотоксичность фурухинолинонов показали, что HFQ обладает большей активностью, чем 8-МОР и не обладает мутагенной активностью. С учетом всех этих свойств, HFQ может быть потенциальным препаратом для фотохимиотерапии и фотоферезиса.

С целью получения новых фототерапевтических препаратов с повышенной антипролиферативной активностью и более низкой нежелательной токсичностью были синтезированы пирроло[2,3-*h*]хинолин-2-оны, азотные изостеры ангулярного фурукумарина ангелицина [111].

Синтезированные пирролохинолиноны продемонстрировали высокую фототоксичность и зависимость от УФ-А дозы, достигающей значений IC₅₀ на субмикромольном уровне. Методом флуоресцентной микроскопии было показано, что эти соединения локализуются в основном в лизосомах. Особенностью этих соединений оказалось, что они практически не образуют комплексов с ДНК и не индуцируют фотоповреждений этих молекул, но индуцируют существенные фотоповреждения молекул липидов и белков [111].

Фуродигидрохинолины — перспективные фотосенсибилизаторы для ПУВА-терапии

Дигидрохинолины (ДГХ) давно известны и широко применяются как эффективные нетоксичные

антиоксиданты ненасыщенных соединений и полимеров [112]. Длинноволновая полоса поглощения ДГХ находится в УФ-А диапазоне, однако эти соединения имеют низкие квантовые выходы триплетного электронно-возбужденного состояния [113]. Было предположено, что введение фуранового цикла в структуру гидрированных хинолинов увеличит квантовый выход триплетов и по аналогии с фурухинолинонами фууропроизводные ДГХ (ФДГХ) могут быть исследованы в качестве возможных препаратов для фотохимиотерапии. Была синтезирована серия фууропроизводных ДГХ с различным положением фуранового цикла и заместителями в ароматическом кольце (ФДГХ, **1a**, **1b**, **2a–2e**, **3**), тиенилпроизводное ДГХ (ТДГХ **4**) и два фууропроизводных тетрагидрохинолина (ФТГХ, **5**, **6**) (схема 9) [114–117]. В отличие от линейных псораленов, применяемых в ПУВА-терапии, все синтезированные соединения являются ангулярными.

Спектры поглощения соединений **1a**, **2–4** на основе ДГХ близки между собой и имеют три основных полосы поглощения, при этом длинноволновая полоса поглощения расположена в УФ-А-области и близка к полосе поглощения ДГХ: около 360 нм для соединений с пятичленным циклом в положении 5,6-ароматического кольца (**1**, **4**) и около 340 нм для соединений с пятичленным циклом в положении 7,8-ароматического кольца (**2**, **3**) (табл. 1) [117–119]. Спектр поглощения **1b**, содержащего нитрогруппу,

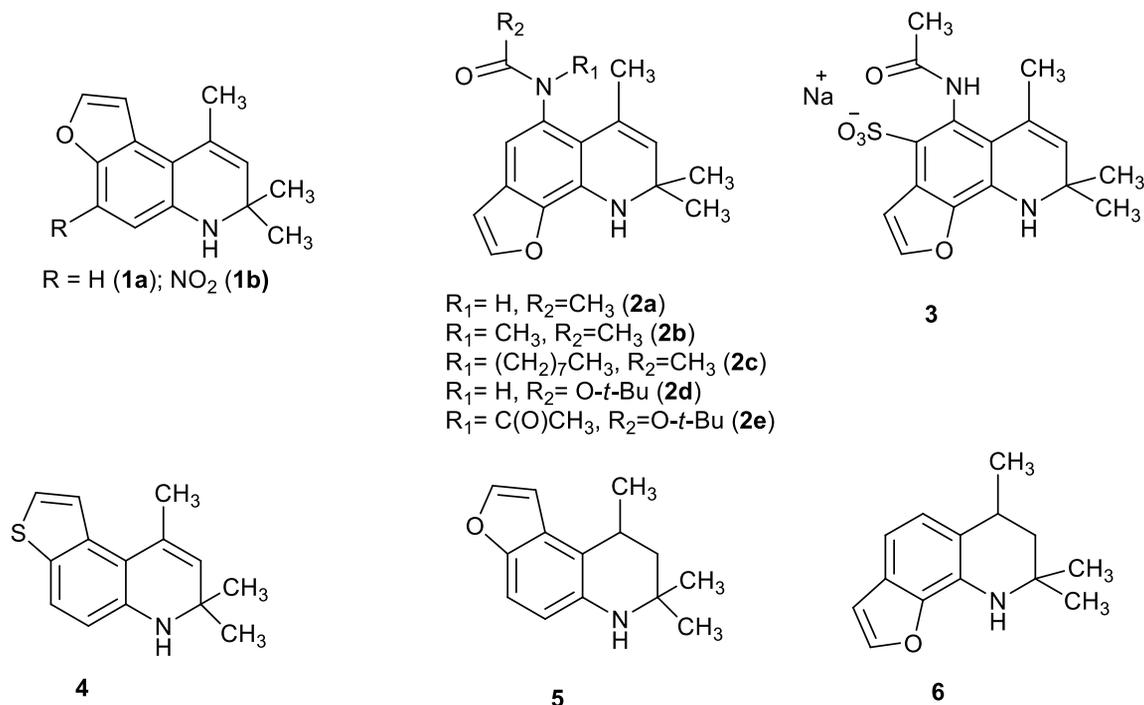


Схема 9.

Таблица 1. Максимумы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$), коэффициенты экстинкции (ϵ), максимумы флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) и времена жизни флуоресценции ($\tau_{\text{фл}}$) растворов 1–6 в этаноле [116, 118–120]

Вещество	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{фл}}$, нс
1a	213 (22 400) 260 (14 140) 362 (3 160)	438	0.27	6.3
1b	222 (24 000) 356 (6 370) 469 (3 440)			
2a	226 (пл) (20 300) 248 (29 200) 288 (4 250) 341 (3 100)	417	0.18	5.0
2b	226 (пл) (19 800) 247 (29 200) 289 (4 260) 343 (3 000)	419	0.10	5.0
2c	226 (пл) (22 100) 247 (32 400) 289 (4 670) 343 (3 310)	418	0.22	3.9
2d	226 (пл) (20 500) 250 (32 500) 290 (4 230) 344 (3 530)	419	0.46	8.3
2e	226 (пл) (20 400) 250 (32 300) 290 (4 220) 344 (3 500)	419	0.10	8.1
3	235(пл) (11 100) 259 (19 300) 306 (3 770) 344 (пл) (1 510)	414	0.04	2.1
4	229 (16 500) 275 (1 170) 368 (2 500)	436	0.20	—
5	220 (21 760) 315 (2 430)	380	0.18	—
6	225 (26 240) 262 (8 120) 295 (2 180)	411	0.12	—

имеет длинноволновую $n-\pi^*$ полосу поглощения в видимой области с $\lambda_{\text{макс}} = 469$ нм, характерную для нитроароматических соединений, а также две полосы в УФ-области (табл. 1). Таким образом, дигидрохинолиновые производные за исключением **1b** имеют длинноволновую полосу поглощения в УФ-А области спектра и более слабое поглощение в УФ-В области, чем псоралены (рис. 2). С точки зрения использования этих соединений в фотохимиотерапии это является положительным моментом, поскольку минимизирует отрицательное воздействие света УФ-В диапазона. Таким образом, эти соеди-

нения по своим спектральным характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к соединениям для ПУВА-терапии.

Длинноволновая полоса поглощения ФТГХ **5** и **6** сдвинута в область УФ-В (табл. 1) аналогично исходным тетрагидрохинолинам, что делает их использование в качестве препаратов для фотохимиотерапии проблематичным. Все синтезированные производные гидрированных хинолинов **1–6** за исключением нитропроизводного **1b** флуоресцируют с относительно высокими квантовыми выходами (табл. 1) [116, 118–120].

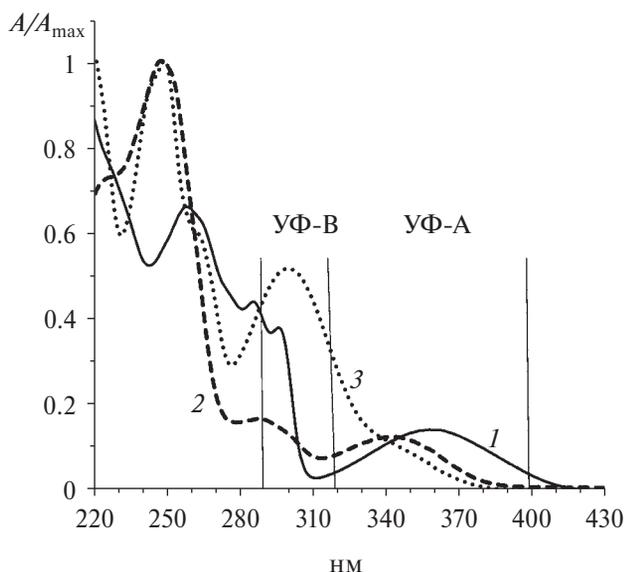


Рис. 2. Нормированные по коротковолновой полосе спектры поглощения **1a** (1), **2a** (2) и 8-MOP (3).

Методами лампового и лазерного импульсного фотолиза вакуумированных растворов соединений **1a**, **2a**, **2b** и **5** с возбуждением длинноволновой полосы поглощения во всех растворителях было зарегистрировано образование триплетного возбужденного состояния со спектром поглощения с $\lambda_{\max} = 600\text{--}700$ нм и временем жизни ~ 200 мкс [119, 121]. Максимальный выход интермедиата наблюдали в MeOH и минимальный в гексане [121]. Оценка бимолекулярной константы скорости взаимодействия триплетного состояния **1a** и **2a** с кислородом близка к диффузионной ($\sim 2.5 \times 10^9$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$). Эксперименты по переносу триплетной энергии с донора (тетранатриевая соль сульфобенз(а)пирена (SBP)) на соединение **1a** и с **1a** на акцептор триплетной энергии цианиновый краситель 3,3'-диэтил-2,2'-тиакарбоцианин йодид позволили оценить энергию триплетного состояния **1a** ($14700 < E^T < 19000$ см $^{-1}$) [119].

На основании экспериментальных данных по стационарному фотолизу ФДГХ в отсутствие кислорода был предложен механизм фотолиза в протонных растворителях, который на схеме 10 представлен для соединения **2a** [120]. При фотовозбуждении в протонных растворителях в нерелаксированном возбужденном состоянии S_1^{FC} наряду с колебательной релаксацией в состояние S_1 происходит перенос протона через растворитель от группы NH к атому C_3 дигидрохинолинового цикла с последующим образованием карбкатиона и продукта присоединения ROH, как это происходит в случае ДГХ (схема 10, последовательность реакций (II) [113]).

В атмосфере аргона происходит образование аминильных радикалов из триплетного состояния T_1 , образовавшегося в результате ИКК с последующей их димеризацией (схема 10, реакции (I), (III), (IV)). В ацетонитриле и гексане в атмосфере аргона фотолиз происходит с образованием только димерных продуктов из аминильных радикалов (схема 10, реакция (IV)). Предположения по направлениям протекания фотохимических процессов в соответствии с процессами, указанными на схеме 10, были подтверждены экспериментально анализом продуктов стационарного фотолиза **1a** методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии [119, 122].

Триплетные состояния ФДГХ активно взаимодействуют с тиминовыми основаниями ДНК. Методом лазерного импульсного фотолиза показано, что добавление тимидин 5'-монофосфата (ТМР) в обескислороженные растворы ФДГХ **1a** и **2a** приводит к ускорению гибели триплетного состояния ФДГХ (рис. 3) [122]. Значение бимолекулярной константы скорости взаимодействия $T^{ФДГХ}$ с ТМР составляет 1.9×10^9 и 2.0×10^9 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ для **1a** и **2a** соответственно, т.е. ТМР тушит триплетное состояние **1a** и **2a** с константой скорости, близкой к диффузионной.

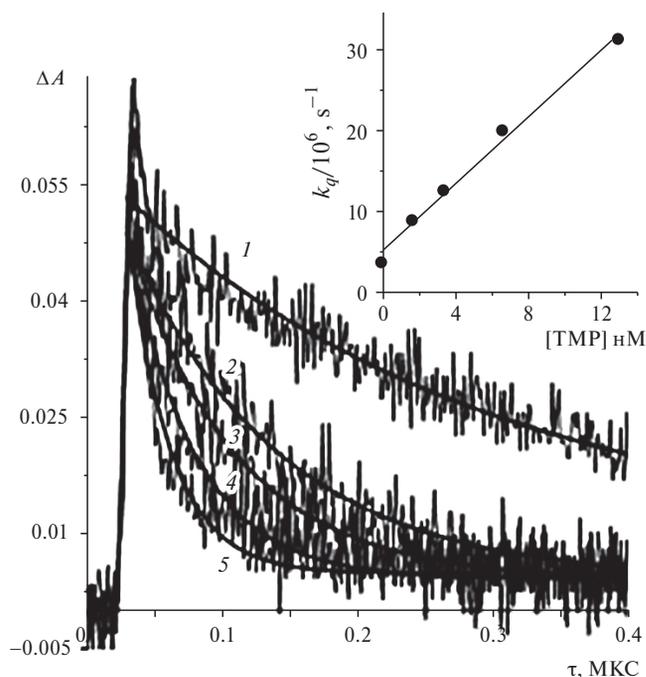


Рис. 3. Гибель триплетного поглощения в ФДГХ **2a** ($H_2O\text{--}EtOH$ (4:1 по объему), $\lambda_{\text{возб}} = 353$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 620$ нм) в отсутствие (1), и в присутствии ТМР, мМ: (2) 1.7 (3) 3.4, (4) 6.7 и (5) 13; вставка: зависимость константы скорости первого порядка тушения триплетного состояния от концентрации ТМР [122].

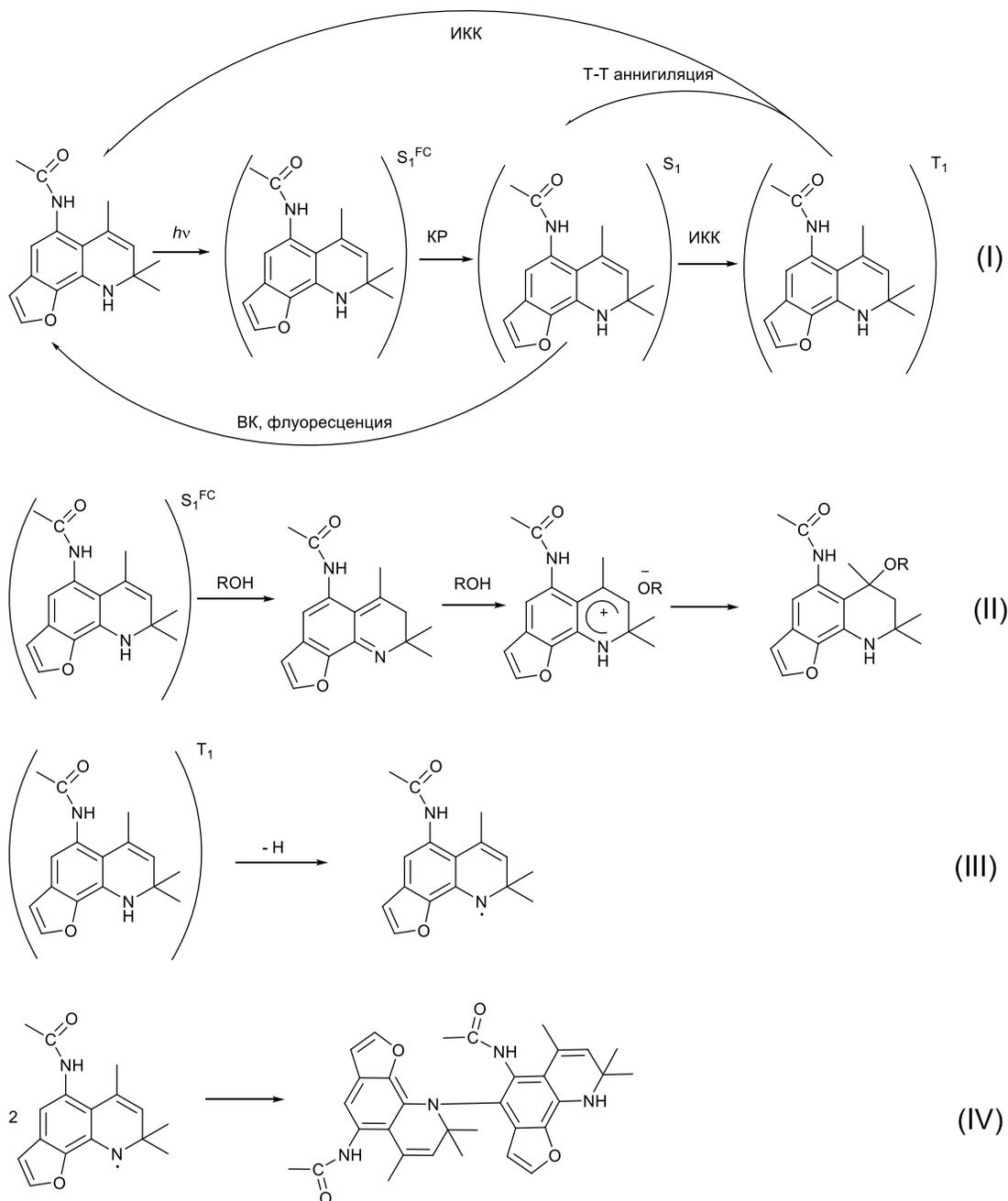


Схема 10.

Анализ продуктов стационарного фотолиза смеси **1a** + TMP в отсутствие кислорода методом масс-спектрометрии показал, что в фотолизате наряду с продуктами фотолиза **1a** в воде: гидрокси-производным фуротетрагидрохинолина (ФТГХ) (MH^+ 230 Да) и димера **1a** (MH^+ 425 Да), присутствуют пики с MH^+ 580, 558 и 536 Да. На хроматограмме фотолизата, кроме пиков исходных веществ и продуктов его фотолиза в воде, появляются 4 новых продукта, которые были выделены методом препаративной ВЭЖХ. Масс-спектры всех четырех продуктов характеризуются молекулярной массой

(MH^+ 580 Да), соответствующей сумме масс **1a** и TMP (M 213 + 366 Да). Ион с MH^+ 536 Да, в котором Na^+ полностью замещен на H^+ , является основным. Его фрагментация дает основной ион с MH^+ 340 Да, который равен сумме масс **1a** и тимина (M 213 + 126 Да), т.е. соответствует отщеплению рибозного остатка от аддукта **1a** + TMP. Отсутствие при фрагментации ионов с массами, относящимися к **1a** и TMP, указывает на прочность связи между ФТГХ и тиминном в аддукте. Таким образом в процессе взаимодействия между триплетом **1a** и TMP происходит образование циклобутанового кольца между

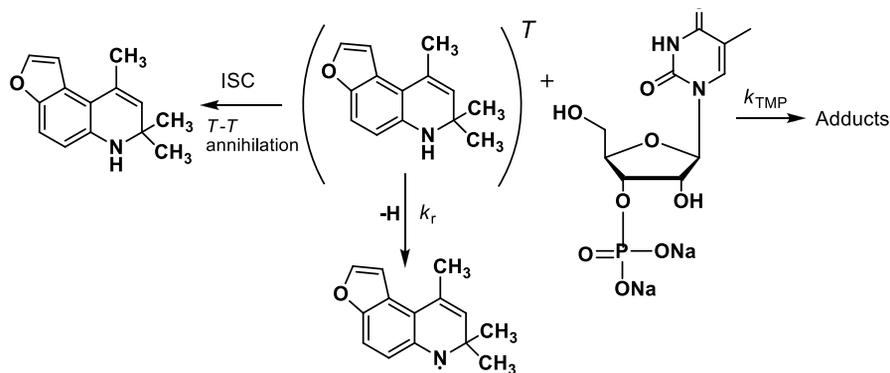


Схема 11.

двойной связью **1a** и двойной связью C(5)=C(6) TMP. В масс-спектре фотолизата отсутствуют молекулярные ионы ДА (**1a** + 2TMP) с массами MH^+ 946, 924 и 902 Да [122].

Высокая скорость взаимодействия триплета **1a** с молекулами TMP приводит к тому, что образование аддуктов успешно конкурирует с T–T аннигиляцией и ИКК в основное состояние, а также с процессом образования аминильного радикала и, соответственно, димерного продукта, выход которого уменьшается в присутствии TMP (схема 11).

Для ФДГХ возможно образование четырех аддуктов: двух по двойной связи фуранового (ФМА-1, ФМА-2) и двух по двойной связи азотсодержащего гетероцикла (ХМА-3, ХМА-4) (схема 12). Были зарегистрированы спектры поглощения изолированных аддуктов двух типов с длинноволновыми максимумами при 370 нм и 340 нм, при этом каждому типу спектра поглощения соответствуют две фракции, выделенные методом ВЭЖХ. Таким образом, образуются аддукты по обеим двойным связям ФДГХ, ФМА с λ_{max} 370 нм и ХМА с λ_{max} 340 нм [119, 122] (схема 12).

Для использования ФДГХ в качестве потенциальных препаратов в фотохимиотерапии большое значение имеет отсутствие образования ДА под действием света, т.е. последовательного образования аддуктов по двум двойным связям — фуранового и азотсодержащего гетероциклов. Рассмотрение воз-

можных структур ДА показало, что при их образовании существуют серьезные стерические затруднения, что делает практически невозможным их образование за счет кросс-сшивок в молекулах ДНК. Таким образом, при взаимодействии триплетов ФДГХ и тиминном образуются только МА с тиминным основанием ДНК и отсутствуют ДА, которые могут приводить к фотогенотоксичности, как это происходит при использовании линейного псоралена 8-MOP.

По регистрации характерного спектра люминесценции в ближней ИК-области спектра было показано, что взаимодействие триплетного состояния ФДГХ **2b** с кислородом приводит к образованию синглетного кислорода в низких концентрациях. Образование синглетного кислорода также может вносить вклад в фототоксическое действие ФДГХ [116].

ДГХ являются эффективными нетоксичными антиоксидантами [112]. На модельной системе иницированного окисления этилбензола показано, что ФДГХ **1a** является эффективным антиоксидантом с константой скорости взаимодействия с перекисными радикалами порядка 10^5 л моль⁻¹ с⁻¹ и стехиометрическим коэффициентом ингибирования около 3 [114]. Способность к взаимодействию с активными радикалами с образованием неактивных продуктов может играть положительную роль при использовании ФДГХ в качестве препаратов для

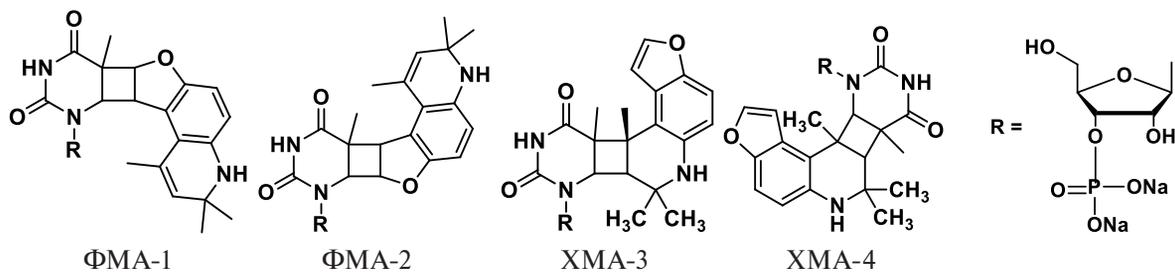


Схема 12.

ПУВА-терапии, уменьшая воспалительные процессы, возникающие при воздействии света.

Токсичность исследуемых соединений **1a**, **1b**, **2a**, **4–6** была определена на клетках рака молочной железы MCF-7 и толстой кишки HCT116 [116, 119]. Все соединения не проявляли темновой токсичности в концентрациях до 50 мкМ при инкубации в течение 72 ч. Гибель клеток наблюдали только при сочетанном действии соединения и облучения. Соединение **1a** обладает умеренной фотоцитотоксичностью на клетках рака толстой кишки и сильной фотоцитотоксичностью на клетках рака молочной железы MCF-7. Наиболее ярко фотоцитотоксичность на клетках рака толстой кишки HCT116 по механизму апоптоза проявилась для соединения **2a**, для которого через сутки наблюдали гибель более чем 90% клеток. Соединение **1b** с нитрогруппой не обладает фотоцитотоксичностью.

К сожалению, сопоставление фотоцитотоксичности соединений **2a–2e** и **3** с 8-МОР на различных линиях клеток проводили при облучении светом УФ-В диапазона ($\lambda_{\text{ит}} = 302$ нм) [117]. При этом наблюдаемая фотоцитотоксичность была ниже, чем у 8-МОР, что объяснимо, поскольку в этой спектральной области поглощение 8-МОР существенно выше, чем исследуемых ФДГХ (рис. 2). Тем не менее, даже в этих условиях фотоцитотоксичность соединения **3** сопоставима с фотоцитотоксичностью 8-МОР.

Таким образом, фуросидохинолины представляются перспективными соединениями с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве препаратов для фотохимиотерапии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении следует еще раз подчеркнуть большую роль возбужденных триплетных состояний сложных органических соединений в химии и биологии. Особые свойства триплетных состояний открывают возможности для их использования в органическом синтезе новых соединений и фотокатализе, а использование в медицине соединений, дающих при фотовозбуждении триплетные состояния с высоким квантовым выходом, является важным направлением поиска, синтеза и исследования новых препаратов для фотодинамической терапии и фотохимиотерапии.

Несмотря на то, что внедрить новое лекарство для фотохимиотерапии пока не удалось в силу таких факторов, как простота получения псораленов из растительного сырья, устоявшиеся технологии производства лекарственных форм, логистика и суще-

ствующие утвержденные протоколы лечения пациентов с кожными патологиями, следует продолжать поиск более эффективных и менее токсичных соединений по сравнению с псораленами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию № 122041400114-2 “Кинетика и механизм элементарных стадий сложных фотохимических и фотобиохимических процессов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodward R.B., Hoffmann R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1969. V. 8. № 11. P. 781.
<https://doi.org/10.1002/anie.196907811>
2. Seeman J.I. // *Chem. Rec.* 2022. V. 22. № e202100212.
<https://doi.org/10.1002/tcr.202100212>
3. Poplata S., Tröster A., Zou Y.-Q., Bach T. // *Chemical Reviews.* 2016. V. 116. № 17. P. 9748.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00723>
4. Yang Q., Váña J., Klán P. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2022. V. 21. № 8. P. 1481.
<https://doi.org/10.1007/s43630-022-00238-8>
5. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Лу В.М., Поташова Н.И., Федулова Ю.А. // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. № 5. С. 317.
<https://doi.org/10.1134/S0018143922050022>
6. Bonnett R. *Chemical aspects of photodynamic therapy.* London: CRC Press, 2000.
<https://doi.org/10.1201/9781482296952>
7. Baptista M.S., Cadet J., Greer A., Thomas A.H. // *Photochem. Photobiol.* 2021. V. 97. № 6. P. 1456.
<https://doi.org/10.1111/php.13470>
8. Hamblin M.R. // *Photochem. Photobiol.* 2020. V. 96. № 3. P. 506. <https://doi.org/10.1111/php.13190>
9. Richard E.G. // *Dermatol. Clin.* 2020. V. 38. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.det.2019.08.002>
10. Bethea D., Fullmer B., Syed S., Seltzer G., Tiano J., Rischko C., Gillespie L., Brown D., Gasparro F.P. // *J. Dermatol. Sci.* 1999. V. 19. № 2. P. 78.
[https://doi.org/10.1016/S0923-1811\(98\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0923-1811(98)00064-4)
11. Monem el Mofy A. // *J. Egypt. Med. Assoc.* 1948. V. 31. № 8. P. 651. PMID: 18890453
12. Sidi E., Bourgeois-Gavardin J. // *J. Invest. Dermatol.* 1952. V. 18. № 5. P. 391.
<https://doi.org/10.1038/jid.1952.46>
13. Kitamura N., Kohtani S., Nakagaki R. // *J. Photochem. Photobiol.* 2005. V. 6. № 2–3. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.08.002>
14. Ren Y., Song X., Tan L., C. Guo, Wang M., Liu H., Cao Z., Li Y., Peng C. // *Front. Pharmacol.* 2020. V. 11.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2020.571535>

15. Pathak M.A., Fitzpatrick T.B. // J. Photochem. Photobiol., B. 1992. V. 14. № 1–2. P. 3.
[https://doi.org/10.1016/1011-1344\(92\)85080-E](https://doi.org/10.1016/1011-1344(92)85080-E)
16. Michalek I.M., Loring B., John S.M. // J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol. 2017. V. 31. № 2. P. 205.
<https://doi.org/10.1111/jdv.13854>
17. Musajo L., Rodighiero G., Caporale G. // Chimica e Industria (Milan). 1953. V. 35. P. 13.
18. Lerner A.B., Denton C.R., Fitzpatrick T.B. // J. Invest. Dermatol. 1953. V. 20. № 4. P. 299.
<https://doi.org/10.1038/jid.1953.36>
19. Diekmann J., Gontcharov J., Fröbel S., Ziegenbein C.T., Zinth W., Gilch P. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 34. P. 13643. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06521>
20. Kanne D., Straub K., Hearst J.E., Rapoport H. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 24. P. 6754.
<https://doi.org/10.1021/ja00388a046>
21. Westerhof W., Nieuweboer-Krobotova L. // Arch. Dermatol. 1997. V. 133. № 12. P. 1525. PMID: 9420536
22. Stern R.S. // N. Engl. J. Med. 2007. V. 357. № 7. P. 682.
<https://doi.org/10.1056/NEJMct072317>
23. Stern R.S., Liebman E.J., Väkevä L. // JNCI, J. Natl. Cancer Inst. 1998. V. 90. № 17. P. 1278.
<https://doi.org/10.1093/jnci/90.17.1278>
24. Raquet N., Schrenk D. // Chem. Res. Toxicol. 2009. V. 22. № 9. P. 1639. <https://doi.org/10.1021/tx9002287>
25. Chen X., Kagan J., Miolo G., Dall'Acqua F., Averbek D., Bisagni E. // J. Photochem. Photobiol., B. 1994. V. 22. № 1. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/1011-1344\(93\)06953-Z](https://doi.org/10.1016/1011-1344(93)06953-Z)
26. Derheimer F.A., Hicks J.K., Paulsen M.T., Canman C.E., Ljungman M. // Mol. Pharmacol. 2009. V. 75. № 3. P. 599. <https://doi.org/10.1124/mol.108.051698>
27. Armstrong A.W., Puig L., Joshi A., Skup M., Williams D., Li J., Betts K.A., Augustin M. // JAMA Dermatol. 2020. V. 156. № 3. P. 258.
<https://doi.org/10.1001/jamadermatol.2019.4029>
28. Gordon K.B., Langley R.G., Warren R.B., Okubo Y., Stein Gold L., Merola J.F., Peterson L., Wixted K., Cross N., Deherder D., Thaçi D. // JAMA Dermatol. 2022. V. 158. № 7. P. 735.
<https://doi.org/10.1001/jamadermatol.2022.1185>
29. Bertling J., Thom K.A., Geenen S., Jeuken H., Presser L., Müller T.J.J., Gilch P. // Photochem. Photobiol. 2021. V. 97. № 6. P. 1534. <https://doi.org/10.1111/php.13480>
30. Lerche C.M., Al-Chaer R.N., Glud M., Philipsen P.A., Wulf H.C. // Photochem. Photobiol. Sci. 2021. V. 20. № 10. P. 1299.
<https://doi.org/10.1007/s43630-021-00105-y>
31. Buhimschi A.D., Gooden D.M., Jing H., Fels D.R., Hansen K.S., Beyer W.F., Dewhirst M.W., Walder H., Gasparro F.P. // Photochem. Photobiol. 2020. V. 96. № 5. P. 1014. <https://doi.org/10.1111/php.13263>
32. Olsen E.A., Hodak E., Anderson T., Carter J.B., Henderson M., Cooper K., Lim H.W. // J. Am. Acad. Dermatol. 2016. V. 74. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.jaad.2015.09.033>
33. Diekmann J., Theves I., Thom K.A., Gilch P. // Molecules. 2020. V. 25. № 22. P. 5242.
<https://doi.org/10.3390/molecules25225242>
34. Hanson C.V., Shen C.-k., Hearst J.E. // Science. 1976. V. 193. № 4247. P. 62.
<https://doi.org/10.1126/science.935855>
35. Cech T., Potter D., Pardue M.L. // Biochemistry. 1977. V. 16. № 24. P. 5313.
<https://doi.org/10.1021/bi00643a024>
36. Ling T.C., Clayton T.H., Crawley J., Exton L.S., Goulden V., Ibbotson S., McKenna K., Mohd Mustapa M.F., Rhodes L.E., Sarkany R., Dawe R.S. // Br. J. Dermatol. 2016. V. 174. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1111/bjd.14317>
37. Lindelöf B., Sigurgeirsson B., Tegner E., Larkö O., Johannesson A., Berne B., Christensen O.B., Andersson T., Törngren M., Molin L., Nylander-Lundqvist E., Emtestam L. // Lancet. 1991. V. 338. № 8759. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0140-6736(91)90083-2)
38. Stern R.S., Lunder E.J. // Arch. Dermatol. 1998. V. 134. № 12. P. 1582.
<https://doi.org/10.1001/archderm.134.12.1582>
39. Stern R.S. // J. Am. Acad. Dermatol. 2012. V. 66. № 4. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2011.04.004>
40. Marcil I., Stern R.S. // Lancet. 2001. V. 358. № 9287. P. 1042.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(01\)06179-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(01)06179-7)
41. Stern R.S., Bagheri S., Nichols K. // J. Am. Acad. Dermatol. 2002. V. 47. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1067/mjd.2002.124618>
42. Stern R.S., Nichols K.T., Väkevä L.H. // N. Engl. J. Med. 1997. V. 336. № 15. P. 1041.
<https://doi.org/10.1056/NEJM199704103361501>
43. Morison W.L., Baughman R.D., Day R.M., Forbes P.D., Hoenigsmann H., Krueger G.G., Lebwohl M., Lew R., Naldi L., Parrish J.A., Piepkorn M., Stern R.S., Weinstein G.D., Whitmore S.E. // Arch. Dermatol. 1998. V. 134. № 5. P. 595.
<https://doi.org/10.1001/archderm.134.5.595>
44. Reddy S.P., Martires K., Wu J.J. // J. Am. Acad. Dermatol. 2017. V. 76. № 4. P. 639.
<https://doi.org/10.1016/j.jaad.2016.09.047>
45. Margolis D., Bilker W., Hennessy S., Vittorio C., Santanna J., Strom B.L. // Arch. Dermatol. 2001. V. 137. № 6. P. 778. PMID: 11405770
46. Malanos D., Stern R.S. // J. Am. Acad. Dermatol. 2007. V. 57. № 2. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.jaad.2007.04.027>
47. Menter A., Korman N.J., Elmets C.A., Feldman S.R., Gelfand J.M., Gordon K.B., Gottlieb A., Koo J.Y.M., Lebwohl M., Lim H.W., Van Voorhees A.S., Beutner K.R., Bhushan R. // J. Am. Acad. Dermatol. 2010. V. 62. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.08.026>

48. Meffert H., Piazena H. // *Aktuelle Dermatologie*. 2001. V. 27. № 8/9. P. 255.
<https://doi.org/10.1055/s-2001-17292>
49. Ravenscroft J., Goulden V., Wilkinson M. // *J. Am. Acad. Dermatol.* 2001. V. 45. № 6. P. S218.
<https://doi.org/10.1067/mjd.2001.103644>
50. Shephard S.E., Zogg M., Burg G., Panizzon R.G. // *Arch. Dermatol. Res.* 1999. V. 291. № 9. P. 491.
<https://doi.org/10.1007/s004030050443>
51. Lebwohl M. // *Photodermatol., Photoimmunol. Photomed.* 2002. V. 18. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.1034/j.1600-0781.2002.180108.x>
52. Shirsath N., Mayer G., Singh T.P., Wolf P. // *Experimental Dermatology*. 2015. V. 24. № 11. P. 889.
<https://doi.org/10.1111/exd.12779>
53. Liszewski W., Naym D.G., Biskup E., Gniadecki R. // *Photodermatol., Photoimmunol. Photomed.* 2017. V. 33. № 3. P. 164. <https://doi.org/10.1111/phpp.12302>
54. Knobler R., Berlin G., Calzavara-Pinton P., Greinix H., Jaksch P., Laroche L., Ludvigsson J., Quaglino P., Reinisch W., Scarisbrick J., Schwarz T., Wolf P., Arenberger P., Assaf C., Bagot M., Barr M., Bohbot A., Bruckner-Tuderman L., Dreno B., Enk A., French L., Gniadecki R., Gollnick H., Hertl M., Jantschitsch C., Jung A., Just U., Klemke C.D., Lippert U., Luger T., Papadavid E., Pehamberger H., Ranki A., Stadler R., Sterry W., Wolf I.H., Worm M., Zic J., Zouboulis C.C., Hillen U. // *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 2014. V. 28. № s1. P. 1. <https://doi.org/10.1111/jdv.12311>
55. Абилев С.К., Игонина Е.В., Лебедева А.А., Жошибекова Б.С. // *Вестник КазНУ. Серия экологическая*. 2020. В. 63. № 2. С. 44.
<https://doi.org/10.26577/EJE.2020.v63.i2.05>
56. de Moura Barros N., Lunardi Sbroglio L., de Oliveira Buffara M., Conceição e Silva Baka J.L., de Souza Pessoa A., Azulay-Abulafia L. // *An. Bras. Dermatol.* 2021. V. 96. № 4. P. 397.
<https://doi.org/10.1016/j.abd.2021.03.001>
57. Aubry M., Richard V., Green J., Broult J., Musso D. // *Transfusion*. 2016. V. 56. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1111/trf.13271>
58. Song P.-S., Tapley K.J. // *Photochem. Photobiol.* 1979. V. 29. № 6. P. 1177.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1979.tb07838.x>
59. Cimino G.D., Gamper H.B., Isaacs S.T., Hearst J.E. // *Annu. Rev. Biochem.* 1985. V. 54. № 1. P. 1151.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bi.54.070185.005443>
60. Averbeck D. // *Photochem. Photobiol.* 1989. V. 50. № 6. P. 859.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1989.tb02917.x>
61. Potapenko A.Y. // *J. Photochem. Photobiol.*, B. 1991. V. 9. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/1011-1344\(91\)80001-X](https://doi.org/10.1016/1011-1344(91)80001-X)
62. Gurzadyan G.G. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. V. 1. № 10. P. 757. <https://doi.org/10.1039/b206099j>
63. Serrano-Pérez J.J., Serrano-Andrés L., Merchán M. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 12. P. 124502.
<https://doi.org/10.1063/1.2178794>
64. Ковальская Н.Е., Соколова И.В. // *Химия высоких энергий*. 2002. Т. 36. № 3. С. 224.
65. Serrano-Pérez J.J., Merchán M., Serrano-Andrés L. // *J. Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 434. № 1–3. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.11.086>
66. Tatchen J., Marian C.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 18. P. 2133.
<https://doi.org/10.1039/B518436C>
67. Tatchen J., Gilka N., Marian C.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. № 38. P. 5209.
<https://doi.org/10.1039/B706410A>
68. Tchaikovskaya O.N., Dmitrieva N.G., Bocharnikova E.N., Chaidonova V.S., Avramov P.V. // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 754950.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.754950>
69. Demaret J.-P., Brunie S., Ballini J.-P., Vigny P. // *Photochem. Photobiol.* 1989. V. 50. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1989.tb04124.x>
70. Fröbel S., Reiffers A., Torres Ziegenbein C., Gilch P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. № 7. P. 1260.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00307>
71. Fröbel S., Levi L., Ulamec S.M., Gilch P. // *ChemPhysChem*. 2016. V. 17. № 9. P. 1377.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500889>
72. El-Gogary T.M., El-Gendy E.M. // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2003. V. 59. № 11. P. 2635.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00038-6)
73. Saenz-Méndez P., Guedes R.C., dos Santos D.J.V.A., Eriksson L.A. // *Res. Lett. Phys. Chem.* 2007. V. 2007. № 060623. <https://doi.org/10.1155/2007/60623>
74. Méndez P.S., Guedes R.C., dos Santos D.J.V.A., Eriksson L.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 450. № 1–3. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.10.105>
75. Yamada S. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 23. P. 11353.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00377>
76. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Howard J.A.K., Alfi-mov M.V., Gromov S.P. // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. № 24. P. 4584. <https://doi.org/10.1039/C5CE00653H>
77. Nishioka Y., Yamaguchi T., Yoshizawa M., Fujita M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 22. P. 7000.
<https://doi.org/10.1021/ja071591x>
78. Bensasson R.V., Chalvet O., Land E.J., Ronfard-Haret J.C. // *Photochem. Photobiol.* 1984. V. 39. № 3. P. 287.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1984.tb08179.x>
79. Kanne D., Straub K., Rapoport H., Hearst J.E. // *Biochemistry*. 1982. V. 21. № 5. P. 861.
<https://doi.org/10.1021/bi00534a008>
80. Nakata A., Baba T., Takahashi H., Nakai H. // *J. Comput. Chem.* 2004. V. 25. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1002/jcc.10380>

81. Omar S., Eriksson L.A. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 471. № 1–3. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.02.010>
82. Huang X., Zhang R. // Photochem. Photobiol. 2013. V. 89. № 4. P. 891. <https://doi.org/10.1111/php.12067>
83. Spielmann H.P., Dwyer T.J., Sastry S.S., Hearst J.E., Wemmer D.E. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1995. V. 92. № 6. P. 2345. <https://doi.org/10.1073/pnas.92.6.2345>
84. Serrano-Pérez J.J., Merchán M., Serrano-Andrés L. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 44. P. 14002. <https://doi.org/10.1021/jp805523d>
85. Cadet J., Mouret S., Ravanat J.-L., Douki T. // Photochem. Photobiol. 2012. V. 88. № 5. P. 1048. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2012.01200.x>
86. Schreier W.J., Gilch P., Zinth W. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. № 1. P. 497. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121821>
87. Liu L., Pilles B.M., Gontcharov J., Bucher D.B., Zinth W. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 2. P. 292. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08568>
88. Caffieri S., Lefeber A.W.M., Dall'Acqua F., Beijersbergen van Henegouwen G.M.J. // J. Photochem. Photobiol., B. 1990. V. 7. № 2–4. P. 347. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(90\)85167-U](https://doi.org/10.1016/1011-1344(90)85167-U)
89. Cadet J., Vigny P., Midden W.R. // J. Photochem. Photobiol., B. 1990. V. 6. № 1–2. P. 197. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(90\)85090-J](https://doi.org/10.1016/1011-1344(90)85090-J)
90. Dall'Acqua F., Martelli P. // J. Photochem. Photobiol., B. 1991. V. 8. № 3. P. 235. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(91\)80082-S](https://doi.org/10.1016/1011-1344(91)80082-S)
91. Zarebska Z. // J. Photochem. Photobiol., B. 1994. V. 23. № 2–3. P. 101. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(94\)06944-1](https://doi.org/10.1016/1011-1344(94)06944-1)
92. Zarebska Z., Waszkowska E., Caffieri S., Dall'Acqua F. // J. Photochem. Photobiol., B. 1998. V. 45. № 2–3. P. 122. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(98\)00170-5](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(98)00170-5)
93. Li X.Y., Eriksson L.A. // Photochem. Photobiol. 2005. V. 81. № 5. P. 1153. <https://doi.org/10.1562/2005-03-21-RA-467>
94. Bordin F., Carllassare F., Busulini L., Baccichetti F. // Photochem. Photobiol. 1993. V. 58. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1993.tb04914.x>
95. dos Santos D.J.V.A., Saenz-Méndez P., Eriksson L.A., Guedes R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 21. P. 10174. <https://doi.org/10.1039/C0CP02245D>
96. Böhm F., Meffert H., Bauer E. // Arch. Dermatol. Res. 1986. V. 279. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1007/BF00404352>
97. Beijersbergen Van Henegouwen G.M.J., Wijn E.T., Schoonderwoerd S.A., Dall'Acqua F. // J. Photochem. Photobiol., B. 1989. V. 3. № 4. P. 631. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(89\)80086-7](https://doi.org/10.1016/1011-1344(89)80086-7)
98. Blan Q.A., Grossweiner L.I. // Photochem. Photobiol. 1987. V. 45. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1987.tb05361.x>
99. Paul S., Samanta A. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 8. P. 2277. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12475>
100. Wood P.D., Johnston L.J. // Photochem. Photobiol. 1997. V. 66. № 5. P. 642. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1997.tb03201.x>
101. Wood P.D., Johnston L.J. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 28. P. 5585. <https://doi.org/10.1021/jp9802026>
102. Buglak A.A., Kononov A.I. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 17. P. 14424. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03002B>
103. Dalla Via L., Uriarte E., Santana L., Marciani Magno S., Gia O. // Arkivoc. 2004. V. 2004. № 5. P. 131. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0005.513>
104. Dalla Via L., Uriarte E., Quezada E., Dolmella A., Ferlin M.G., Gia O. // J. Med. Chem. 2003. V. 46. № 18. P. 3800. <https://doi.org/10.1021/jm0210919>
105. Santana L., Uriarte E., Dalla Via L., Gia O. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2000. V. 10. № 2. P. 135. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(99\)00640-X](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(99)00640-X)
106. Dalla Via L., Mammi S., Uriarte E. et al. // J. Med. Chem. 2006. V. 49. № 14. P. 4317. <https://doi.org/10.1021/jm058032q>
107. Bordin F., Baccichetti F., Marzano C., Carllassare F., Miolo G., Chilin A., Guiotto A. // Photochem. Photobiol. 2000. V. 71. № 3. P. 254. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2000\)0710254DDIBTF2.0.CO2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2000)0710254DDIBTF2.0.CO2)
108. Marzano C., Chilin A., Bordin F., Baccichetti F., Guiotto A. // Bioorg. Med. Chem. 2002. V. 10. № 9. P. 2835. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(02\)00145-1](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(02)00145-1)
109. Chilin A., Marzano C., Guiotto A., Baccichetti F., Carllassare F., Bordin F. // J. Med. Chem. 2002. V. 45. № 5. P. 1146. <https://doi.org/10.1021/jm010993r>
110. Paul N., Jiang M., Bieniek N., Lustres J.L.P., Li Y., Wollscheid N., Buckup T., Dreuw A., Hampp N.A., Motzkus M. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 38. P. 7587. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07186>
111. Barraja P., Diana P., Montalbano A., Dattolo G., Cirrincione G., Viola G., Vedaldi D., Dall'Acqua F. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. № 24. P. 8712. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.07.061>
112. Некипелова Т.Д. Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты: Международная конференция молодых ученых и V школа им. академика Н.М. Эмануэля: Лекции и тезисы. Москва—Ереван, 9–12 октября 2012 г., Москва: РУДН, 2012, С. 113.
113. Некипелова Т.Д., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 983. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n11ABEH004293>
114. Кузьмин В.А., Мазалецкая Л.И., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н. // Известия Акад. наук. Сер. хим. 2008. Т. 11. С. 2356. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0343-x>
115. Патент РФ № 2614248. 2016.

116. Кузьмин В.А., Волнухин В.А., Егоров А.Е., Климович О.Н., Костюков А.А., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Шахматов В.В., Шевелев А.Б., Шибаева А.В., Штиль А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. <https://doi.org/10.1134/S199079311906023X>
117. Ходот Е.Н., Шевелев А.Б., Шибаева А.В., Смирнова М.С., Позднякова Н.В., Рябая О.О., Богданова Е.С., Гусева М.А., Волнухин В.А., Кузьмин В.А. // Биоорг. химия. 2020. Т. 46. С. 189. <https://doi.org/10.1134/S1068162020020119>
118. Шахматов В.В., Ходот Е.Н., Некипелова Т.Д., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 6. С. 446. <https://doi.org/10.1134/S0018143921060138>
119. Шахматов В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, 2022.
120. Лыго О.Н., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Кузьмин В.А., Шахматов В.В., Волнухин В.А., Варгин В.В., Шевелев А.Б., Шибаева А.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 216. <https://doi.org/10.1134/S0018143912030046>
121. Некипелова Т.Д., Лыго О.Н., Ходот Е.Н., Кузьмин В.А., Шахматов В.В., Варгин В.В., Белякова А.В., Зылькова М.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 211. <https://doi.org/10.1134/S0018143912030083>
122. Лыго О.Н., Некипелова Т.Д., Ходот Е.Н., Шахматов В.В., Кононихин А.С., Николаев Е.Н., Кузьмин В.А. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 6. С. 452. <https://doi.org/10.1134/S0018143912060069>

УДК 544.52

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО БЕТА-ДИКЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

© 2024 г. А. Е. Егоров^{а,*}, А. Г. Мирочник^б, Е. В. Федоренко^б,
Н. А. Любых^б, А. А. Костюков^а, А. А. Маркова^а, И. Д. Бурцев^а,
М. Т. Нгуен^а, В. И. Погонин^{а,с}, Е. А. Зевакин^с, В. А. Кузьмин^а

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^бИнститут химии ДВО РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследована фотосенсибилизирующая способность производного бета-дикетоната дифторида бора. Установлены спектрально-люминесцентные свойства красителя и спектрально-кинетические характеристики его триплетного состояния. Определена квантовая эффективность образования синглетного кислорода. Показана фотосенсибилизирующая активность красителя в отношении опухолевых клеток аденокарциномы толстой кишки *in vitro* и получены значения темновой и фотоиндуцированной цитотоксичности.

Ключевые слова: бета-дикетонат дифторида бора, триплетное состояние, синглетный кислород

DOI: 10.31857/S0023119324010045 **EDN:** KBMZWP

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря выраженным люминесцентным свойствам бета-дикетоната дифторида бора привлекают внимание для использования в клеточной визуализации [1–3] создания флуоресцентных проб [4–8]. Красители данного класса могут обладать термохромной [9, 10] и механохромной [11–13] люминесценцией. Данные красители используются для включения в полимерные материалы [14, 15]. Введение тяжелого атома в структуру соединений на основе бета-дикетонатов дифторида бора существенно увеличивает квантовый выход интеркомбинационной конверсии рассматриваемого класса соединений, что позволяет расширить применение за счет фотосенсибилизирующего действия [16, 17].

Данная работа посвящена исследованию фотосенсибилизирующих свойств **DBD** (2,2-дифторо-4-(4-бромфенил)-6-(4-метоксифенил)-1,3,2-диоксокарборина) в бесклеточных системах и в экспериментах *in vitro* на культуре опухолевых клеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию спектров поглощения производили на спектрофотометре Shimadzu UV3101PC (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветах 1 × 1 см. Эксперименты по импульсному фотолизу проводили

на установке лазерного фотолиза LKS 80 (Applied Photophysics, Великобритания), с использованием Nd:YAG лазера $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, 5 нс). Регистрацию спектров флуоресценции и люминесценции синглетного кислорода проводили с помощью спектрофлуорометра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия), с возбуждением ксеноновой лампой ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм соответственно). В качестве стандарта для измерения квантового выхода флуоресценции использовался антрацен в этаноле $\Phi_{\text{фл}} = 0.27$ [18]. Использовались растворы испытуемого образца и стандарта со значениями оптической плотности около 0.05 на 1 см в точке возбуждения.

ИК-спектры записывали на приборе «IR Prestige-21» («Shimadzu») в таблетках с KBr. Масс-спектры записывали в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов, источник ионизации ESI, масс-спектрометрический детектор «Shimadzu LCMS-2010EV». Образцы вводили в детектор в системе ацетонитрил—вода (9:1). Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (100 МГц) записаны на спектрометре «Bruker WH 400» с использованием тетраметилсилана в качестве стандарта.

Для экспериментов использована клеточная линия человека HCT116 (аденокарцинома толстой кишки). Она протестирована в American Type Culture Collection, США. Клетки HCT116 культивировали

в среде DMEM. В культуральную среду добавляли следующие компоненты до конечных концентраций: 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2 мМ L-глутамин, 100 ЕД/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (среды и добавки производства ПанЭко, Россия), инкубация проводилась при 37°C, 5% CO₂ в увлажненной атмосфере. В экспериментах использована культура в логарифмической фазе роста. Для профилактики микоплазменного заражения использовался препарат Мусоkill (GE, США). Перед началом экспериментов проводилось не менее трех пассажей на свободной от антимикоплазменного препарата среде.

Цитотоксическое действие исследованного соединения оценивали методом МТТ-теста (по способности восстановления желтой соли 3-4,5-диметилтиазол-2-ил-2,5-дифенилтетрагидропирозола в темносиний кристаллический формазан митохондриями живых клеток). По результатам исследования цитотоксичности построены кривые выживаемости.

Клетки рассевали в лунки 96-луночного планшета (NUNC, США) (5000 клеток в 190 мкл культуральной среды), инкубировали 24 ч при 37°C, 5% CO₂, в увлажненной атмосфере. Вносили по 10 мкл раствора исследуемых веществ в культуральной среде, приготовленных серийными разведениями из исходных растворов, до конечных концентраций 1.6–50 мкмоль/л (конечная концентрация растворителя не превысила 0.5 об. %). Контролем служили клетки без препарата (интактный контроль). В темновом эксперименте клетки инкубировали 48 ч при 37°C, 5% CO₂, в увлажненной атмосфере и за 1 ч до окончания инкубации в лунки вносили по 20 мкл водного раствора МТТ (5 мг/мл, ПанЭко, Россия). В световом эксперименте клетки инкубировали 24 ч при 37°C, 5% CO₂ с теми же концентрациями соединения, заменяли клеточную среду, после чего фотовозбуждали накопленное клетками соединение диодным источником света 400 нм (конечная плотность дозы 30 Дж/см²), инкубировали 24 ч в темноте для развития гибели и в лунки вносили по 20 мкл водного раствора МТТ (5 мг/мл, ПанЭко, Россия). После окончания инкубации клеток с МТТ-реактивом культуральную среду отбирали, клетки ресуспендировали в 100 мкл ДМСО и измеряли оптическую плотность раствора на планшетном спектрофотометре Multiscan FC (Thermo Scientific, США) при длине волны 571 нм. Процент клеток, выживших при действии каждой концентрации исследуемых веществ, подсчитывали как частное от деления средней оптической плотности в лунках после инкубации с данной дозой к средней оптической плот-

ности контрольных лунок (значения последних приняты за 100%). Каждую концентрацию изучали с 3-х кратной статистикой по результатам трех независимых экспериментов.

2,2-Дифтор-4-(4'-бромфенил)-6-(4'-метоксифенил)-1,3,2-диоксаборин (DBD). Порошок желтого цвета, т. пл. 217–219°C. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ, м.д., J/Гц): 3.96 (с, 3 H, CH₃O); 7.12 (д, 2 H, C₆H₄Br, J = 12.0); 7.69 (с, 1 H, γ-CH); 7.81 (д, 2 H, C₆H₄OMe, J = 8.6); 8.31 (д, 2 H, C₆H₄Br, J = 8.6); 8.35 (д, 2 H, C₆H₄OMe, J = 9.4). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ, м.д.): 57.28, 94.92, 116.61, 131.09, 132.08, 133.85, 134.14, 134.95, 136.34, 168.12, 206.85. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 1605, 1589 (BrC₆H₄, CH₃OC₆H₄); 1555, 1523 (C=O, C=C); 1273 1253 (B–F); 1128, 1094 (B–O). Масс-спектр (ESI⁺), m/z (I_{отн} (%)): 417 [M + 2H₂O]⁺ (100), 366 [M–F]⁺ (40). Найдено (%): C, 50.27; H, 3.41. C₁₆H₁₂BrBF₂O₃. Вычислено (%): C, 50.89; H, 3.15.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение **DBD** (2,2-дифторо-4-(4-бромфенил)-6-(4-метоксифенил)-1,3,2-диоксокарборин (рис. 1) был синтезирован ранее [19], однако его фотосенсибилизирующие свойства не были охарактеризованы.

Спектры поглощения и флуоресценции в ацетонитриле (рис. 2) соединения **DBD** характеризуются максимумом поглощения 410 и 456 нм соответственно. Квантовый выход флуоресценции **DBD** в ацетонитриле составил 0.80, что указывает на выраженные люминесцентные характеристики данного красителя.

Введение атома брома в молекулу дибензоилметанатдифторида бора приводит к ускорению интеркомбинационной конверсии в результате усиления спин-орбитального взаимодействия. В экспериментах по импульсному фотолизу, при фотовозбуждении раствора соединения **DBD** в ацетонитриле в присутствии кислорода наблюдается выцветание основного состояния около 400 нм, соответствующего полосе синглет-синглетного поглощения вещества, и по-

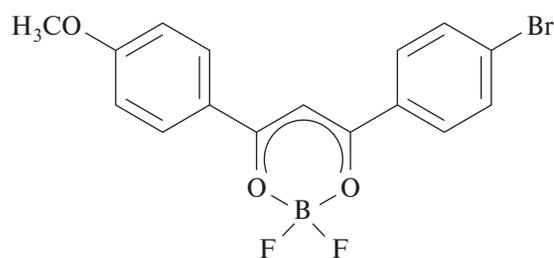


Рис. 1. Структурная формула **DBD**.

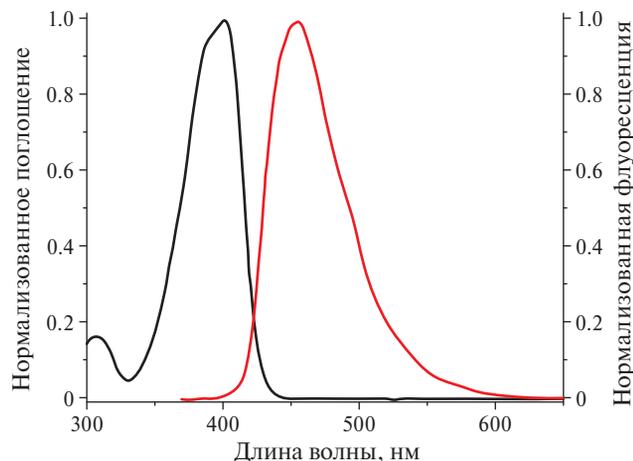


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединения **DBD** в ацетонитриле.

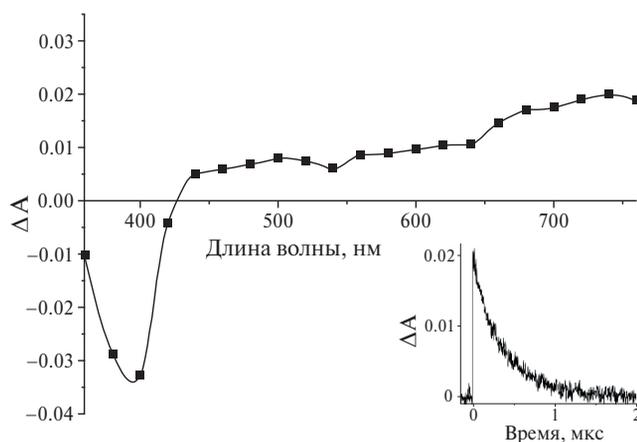


Рис. 3. Дифференциальный спектр поглощения соединения **DBD** ($C = 3.0 \times 10^{-5}$ М) в ацетонитриле в присутствии кислорода, 100 нс после вспышки ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм). Вставка: кинетика гибели триплетного состояния при 700 нм ($k_T = 2.5 \times 10^6$ с $^{-1}$).

поглощение триплетного состояния в более длинноволновой области (450–750 нм) (рис. 3, вставка). Полученная константа скорости гибели триплетного состояния **DBD** в обескислороженном ацетонитриле составила $k_T = 2.0 \times 10^4$ с $^{-1}$. С учетом растворимости кислорода в ацетонитриле [20], константа тушения триплетного состояния кислородом составила 1.0×10^9 М $^{-1}$ с $^{-1}$.

В результате переноса энергии с триплетного состояния красителя **DBD** на молекулярный кислород происходит образование синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), который является цитотоксическим интермедиатом:



Регистрация люминесценции синглетного кислорода проводится в ближнем ИК-диапазоне электромагнитного спектра ($\lambda_{\text{макс}} \approx 1275$ нм) (рис. 4).

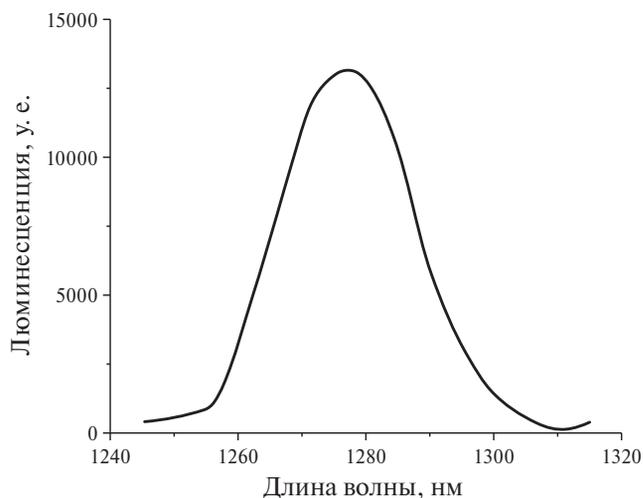


Рис. 4. Спектр люминесценции синглетного кислорода в растворе **DBD** ($C = 3.5 \times 10^{-6}$ М) в ацетонитриле ($\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм).

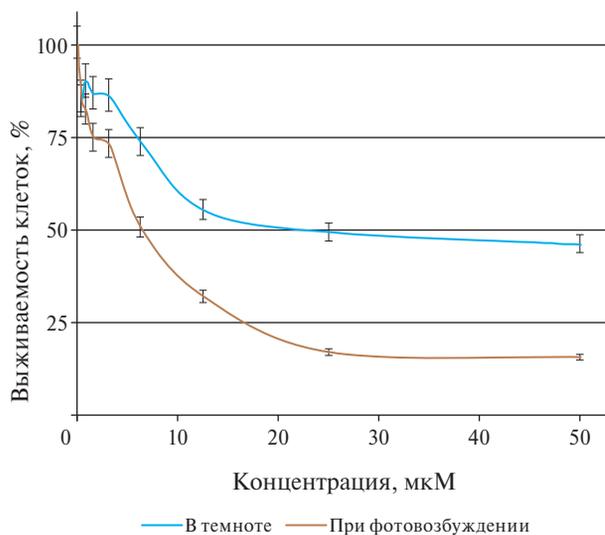
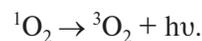


Рис. 5. Кривые выживаемости клеток НСТ116 при действии исследованного соединения: в темноте после 48 ч инкубации и после 24 ч накопления, освещения (400 нм, 30 Дж/см 2 и 24 ч инкубации клеток) в эксперименте по фотовозбуждению.



Для оценки эффективности процесса переноса энергии проводили определение квантового выхода синглетного кислорода с использованием раствора тетрафенилпорфирина в ацетонитриле в качестве стандарта ($\Phi_\Delta = 0.60$) [21]. Для соединения **DBD** в ацетонитриле квантовый выход синглетного кислорода составил 0.13.

Для проверки фотосенсибилизирующих свойств **DBD** на культивированных клетках *in vitro* был использован метод определения выживаемости клеток МТТ-тест. Исследована цитотоксическая активность

синтезированного соединения на опухолевых клетках карциномы толстой кишки человека НСТ116 в условиях темного эксперимента и эксперимента с фотовозбуждением красителя (рис. 5).

В течение 48 ч инкубации в темноте цитотоксичность исследованного соединения была незначительна — показатель IC_{50} составил 23 ± 2.2 мкМ. В световом эксперименте после накопления соединения 24 ч и фотовозбуждения диодным источником на 400 нм, 30 Дж/см² с последующей инкубацией клеток 24 ч произошло усиление гибели клеток — фотоиндуцированный показатель цитотоксичности IC_{50} составил 6.0 ± 0.5 мкМ. Так, исследованное соединение проявляет свойства фотосенсибилизатора, вызывая дозозависимую гибель опухолевых клеток НСТ116 в субмикромольном диапазоне концентраций после фотовозбуждения большей, чем при инкубации в темноте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фотохимические свойства производного бета-дикетоната дифторида бора. В результате фотовозбуждения молекул **DBD** установлено образование триплетного состояния красителя. Определена квантовая эффективность образования синглетного кислорода в растворе **DBD**. В клеточных экспериментах соединение **DBD** проявляет свойства фотосенсибилизатора, вызывая дозозависимую гибель опухолевых клеток НСТ116 в субмикромольном диапазоне концентраций за счет образования активных форм кислорода.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00461. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН. Эксперименты на клетках проводились на базе ЦКП “Новые материалы и технологии” Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН при поддержке Государственной программы Российской Федерации для Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (проект № 122041400114-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Chen Q., Fan Y., Qiu H., Ni Z., Li Y., Yin S. // *Dye. Pigment.* 2021. V. 193. P. 109500.
2. Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E. V., Svis-tunova I. V., Markova A.A., Shibaeva A.V., Burtsev I.D., Kostyukov A.A., Egorov A.E., Kuzmin V.A. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 291. P. 122319.
3. Kerr C., DeRosa C.A., Daly M.L., Zhang H., Palmer G.M., Fraser C.L. // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. P. 551–561.
4. Shen Z., Gao Y., Li M.; Zhang Y., Xu K., Gong S., Wang Z., Wang S. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022. V. 281. P. 121609.
5. Park K., Kim M.K., Seo Y., Ha T., Yoo K., Hyeon S.J., Hwang Y.J., Lee J., Ryu H., Choo H.A. // *ACS Chem. Neurosci.* 2017. V. 8. pp. 2124–2131.
6. DeRosa C.A., Kolpaczynska M., Kerr C., Daly M.L., Morris W.A., Fraser C.L. // *Chempluschem.* 2017. V. 82. pp. 399–406.
7. Ma Q., Zhang Y., Jiao Y., Zhang T., Chu Q., Xiao H., Zhou Z., Liu Y. // *Analyst.* 2021. V. 146. P. 5873–5879.
8. Liu X., Sun H., Shu W., Zhai Z., Xiao H., Zhang T., Liu Y. // *ChemistrySelect.* 2022. V. 7. P. e202202272.
9. Wang J.-X., Yu Y.-S., Niu L.-Y., Zou B., Wang K., Yang Q.Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. pp. 6269–6272.
10. Jimenez R., Duarte F., Nuti S., Campo J.A., Lodeiro C., Cano M., Cuerva C. // *Dye. Pigment.* 2020. V. 177. P. 108272.
11. Poggi B., Lopez E., Métivier R., Bodelot L., Allain C. // *Macromol. Rapid Commun.* 2022. V. 43. P. 2200134.
12. Mehiaoui N., Leleu S., Kibou Z., Choukchou-Braham N., Franck X., Gallavardin T. // *Dye. Pigment.* 2022. V. 208. pp. 110829.
13. Butler T., Zhuang M., Fraser C.L. // *J. Phys. Chem. C* 2018. V. 122. P. 19090–19099.
14. Gong W., Dong K., Liu L., Hassan M., Ning G. // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. pp. 3905–3913.
15. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.K. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. pp. 806–810.
16. Li J., Wang X., Pan Y., Sun Y., Wang G., Zhang K. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. pp. 8794–8797.
17. Samonina-Kosicka J., DeRosa C.A., Morris W.A., Fan Z., Fraser C.L. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. pp. 3736–3746.
18. Demasa J.N., Crosby G.A. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 4726.
19. Gukhman E. V., Reutov V. A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. V. 69. P. 1608.
20. Franco C., Olmsted III, J. // *Talanta.* 1990. V. 37. pp. 905–909.
21. Reinhard S., Ebrahim A. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. pp. 4377–4378.

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2024 г. Е. М. Холодкова^а, Ю. М. Неволин^а, А. В. Шапагин^а,
О. Ю. Графов^а, А. В. Пономарев^{а, *}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 18.03.2023 г.

Принята к публикации 18.06.2023 г.

Исследовано влияние предварительного облучения (электронный пучок, 3 МэВ) порошкообразных (≤ 0.2 мм) синтетических полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, поликарбоната, полиэтилентерефталата или полистирола) на прочность цементно-песчано-полимерных композиций. Обеспечивалось поверхностное окисление порошков в условиях облучения на воздухе или в водо-воздушной смеси. Показано, что окисление порошка в водной среде, а также пост-радиационное подщелачивание порошков, способствуют более высокой прочности композитов. Окисление порошка на воздухе приводит к относительному снижению прочности композита из-за более высокого выхода образования кислот.

Ключевые слова: пластики, радиолитическое окисление, цемент, композит, кислота

DOI: 10.31857/S0023119324010055 EDN: KAHFSP

ВВЕДЕНИЕ

Иммобилизации полимерных отходов в цементно-песчаные матрицы позволяет получать сравнительно легкие теплоизоляционные композиты с низкими показателями усадки, диффузного распространения трещин, газо- и водопроницаемости [1, 2]. Однако полимерный наполнитель снижает механическую прочность цементной композиции [3, 4]. Негативный эффект может быть уменьшен посредством предварительного радиолитического окисления пластика [5–7], способствующего повышению концентрации полярных групп на поверхности пластиковых частиц [8, 9] и, тем самым, увеличению адгезии пластика к другим материалам [10, 11]. Выход окисления во много раз выше выхода многих других радиолитических процессов благодаря цепному механизму [8].

Выбор режима окисления диктуется стремлением минимизировать образование нежелательных кислородсодержащих групп [8, 12] с одновременным повышением выхода групп, улучшающих совместимость облученного пластика с цементными смесями. В настоящей работе исследовалось радиолитическое окисление порошков полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, поликарбоната, полиэтилентерефталата и полистирола, а также прочность цементно-песчано-полимерных компо-

зиций (ЦППК), включающих до 5 вес. % этих порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовались воздушно-сухие порошки поливинилхлорида (ПВХ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС) от “LG Chem” (Республика Корея); полиэтилентерефталата (ПЭТФ) от “Сибур-ПЭТФ” (Россия); полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и поликарбоната (ПК, на основе дифенилкарбоната и бисфенола А) от “Казаньоргсинтез” (Россия). Первичные бесцветные гранулы промывались водой и этиловым спиртом, высушивались, а затем преобразовывались в порошок (≤ 0.2 мм) с помощью режущего измельчителя Powtec FM200 (Япония).

Облучателем служил линейный ускоритель электронов LINS-03-350 (RadiaBeam Systems, США) с горизонтальным несканируемым пучком (3 МэВ энергия электронов, 4 мкс длительности импульса и 50 Гц частота повторения импульсов). Средняя мощность дозы с учетом задержки между импульсами составляла 135 Гр/с. Поглощенная доза для порошка, используемого в композитах, составляла 25 кГр при толщине облучаемого слоя 1.3 г/см². Порошки облучались в стеклянных сосудах [9] при

комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) в потоке воздуха (псевдооживленный слой) или в слое воды (барботаж) при расходе воздуха $6 \text{ дм}^3/\text{с}$.

Сравнивались пять вариантов порошка: необлученный (F); облученный на воздухе (A), облученный в воде (W), подщелоченный после облучения на воздухе (AN) и подщелоченный после облучения в воде (WN). Для пост-радиационного подщелачивания использовали водный 0.1 M раствор NaOH (перемешивание 5 мин). После подщелачивания пластиковый порошок трижды по 10 мин промывали в избытке дистиллированной воды, а затем высушивали 25 мин в потоке воздуха при комнатной температуре.

Изменение степени окисления поверхности пластиков регистрировалось с помощью ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 (ООО НПФ “Симекс”, Россия) с двумя приставками. В случае пластиковых порошков использовалась приставка (микроскоп) Микран 3 с зеркальным отражением от стальной подложки в диапазоне $4000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . В случае пластиковых пленок применялась приставка НПВО (алмаз) в диапазоне $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ с алюминиевым анодом $\text{AlK}\alpha$ 1486.6 эВ при угле эмиссии 15° . Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ . Спектрометр калибровали по линии $\text{Au}4f$ $7/2$ при 84.1 эВ . Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Положения спектров стандартизировали относительно пика $\text{C}1s$ углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285.0 эВ . Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу [13]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [14].

Матрицы для иммобилизации готовили на основе смеси Портланд цемента М 500 (42.5 МПа) и промытого кварцевого песка ($\leq 0.2 \text{ мм}$) при их весовом соотношении $1/3$ и относительной влажности воздуха $35 \pm 7\%$. Пластиковый порошок (до 5 вес. \%) добавляли к сухой цементно-песчаной смеси и тщательно перемешивали. Вес добавляемой воды равнялся сумме веса цемента и пластика. Перемешивание осуществлялось в четыре этапа в силиконовом контейнере с помощью лабораторной мешалки при 100 оборотах в минуту. Из полученного строительного раствора формовали кубические образцы с размером грани 10 мм . Образцы выдерживались при

комнатной температуре при относительной влажности воздуха 100% . Прочность образцов на сжатие определялась спустя 35 суток с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z010 (Германия) при скорости нагружения 0.6 МПа/с .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление придает пластику гидрофильность, что существенно повышает удержание порошка в свежей цементно-песчаной пасте. Тем не менее, пасту приходится поначалу перемешивать во избежание всплывания порошка на поверхность. Рисунки 1 и 2 показывают типичные результаты тестирования прочности на сжатие для образцов ЦППК, содержащих до 5 вес. \% пластиковых порошков. Тесты выявляют существенную зависимость прочности образцов от условий радиолита и пост-радиационной обработки. Введение 5 вес. \% любого из необлученных порошков (режим F) снижает прочность ЦППК на $6\text{--}10 \text{ МПа}$ или на $18\text{--}30\%$ по сравнению с песчано-цементным композитом, не содержащим пластика.

Частичная компенсация потери прочности наблюдается в случае предварительного облучения порошков на воздухе (рис. 1 и 2, режим A). Для образцов, содержащих от 2 до 3 вес. % облученного пластикового порошка, прочность выше на $1\text{--}4 \text{ МПа}$ по сравнению с образцами, включающими необлученный порошок. Еще более высокая прочность наблюдается в случаях предварительного облучения порошка в воде (режим W) или в случае пост-радиационного подщелачивания облученного порошка (режимы AN и WN). Наибольшая прочность, сопо-

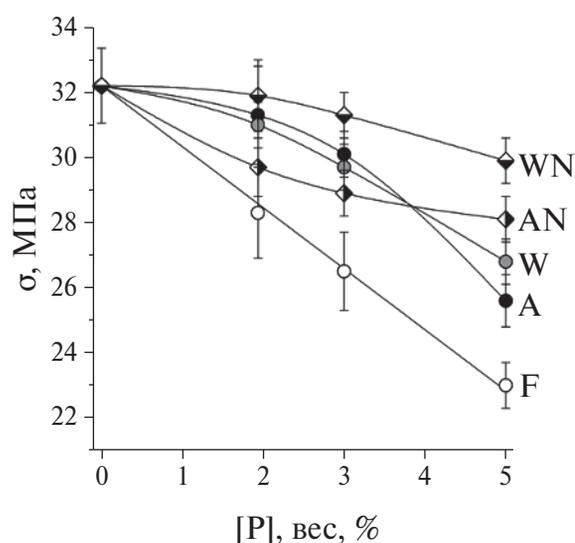


Рис. 1. Прочность на сжатие σ для ЦППК в зависимости от содержания [P] и режима обработки порошка ПЭВП. Схожие зависимости наблюдаются в случае порошков ПП, ПС и ПЭТФ.

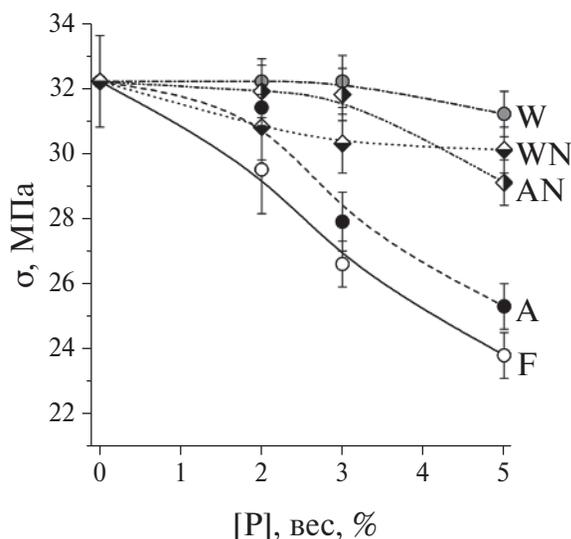


Рис. 2. Прочность на сжатие σ для ЦППК в зависимости от содержания [P] и режима обработки порошка ПЭНП. Схожие зависимости наблюдаются в случае порошков ПВХ и ПК.

ставимая с прочностью обычного строительного раствора, имеет место в случае композитов, содержащих ПЭВП, ПП, ПС и ПЭТФ, облученные в воде с последующим кратковременным подщелачиванием (режим WN, рис. 1). В случае ПЭНП, ПВХ и ПК, наибольшая прочность достигается после облучения в водо-воздушной смеси (режим W, рис. 2). Зависимость прочности от условий облучения и пост-радиационной обработки указывает на различия состава кислородсодержащих групп на поверхности облученных пластиковых частиц. В частности, позитивное влияние пост-радиационного подщелачивания может быть связано с нейтрализацией кислот.

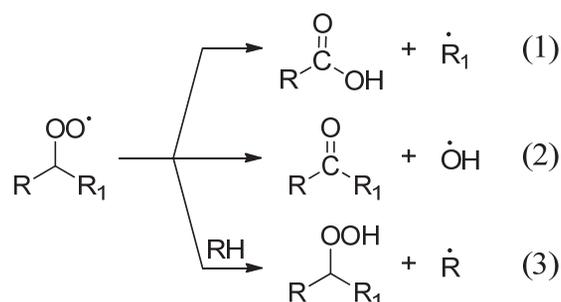
Окисление на воздухе

Окисление на поверхности существенно отличается от окисления в объеме. Низкая растворимость и медленная диффузия кислорода ограничивают окисление в объеме пластика [8]. Более того, объемное окисление зависит от структурно-морфологических особенностей пластика, наличия структурных дефектов и антиоксидантов, толщины образца, давления кислорода, мощности дозы и температуры. Высокая мощность дозы, характерная для электронного пучка, обеспечивает более быстрое расходование кислорода по сравнению с его диффузионным восполнением, а также способствует обрыву кинетической цепи окисления из-за возрастания вероятности рекомбинации макрорадикалов в объеме.

Радиолитическое окисление протекает в три стадии: образование макрорадикалов ($R\cdot$); реакции

между $R\cdot$ и O_2 с образованием перекисных радикалов ($ROO\cdot$); конверсия нестабильных $ROO\cdot$ в стабильные продукты (преимущественно карбонильные соединения и спирты). Промежуточными продуктами также могут быть гидроперекиси и диалкилперекиси. Типичный выход карбонил и воды в объеме полиэтилена составляет около 0.52 и 0.26 мкмоль/Дж соответственно [8].

Окисление на поверхности интенсивнее из-за максимальной концентрации O_2 , более быстрого восполнения кислорода и более низкой вероятности рекомбинации макрорадикалов. Степень окисления также может возрастать в пост-радиационных процессах за счет миграции радикальных центров из объема к поверхности пластика. Гибель $ROO\cdot$ включает три конкурирующих реакции (где R и R_1 полимерные группы):



На поверхности более вероятен мономолекулярный распад $ROO\cdot$ по реакциям (1) и (2). Бимолекулярная реакция (3) с участием соседних макромолекул RH (источник H) предпочтительна в объеме пластика. Реакции (1)–(3) обеспечивают цепное развитие окисления. Карбоксильные группы на поверхности образуются с заметными выходами [8]. В частности, преобразование карбонила в карбоксил характерно для алифатических кетонов. При окислении ароматических углеводородов выход кислот превышает 0.1 мкмоль/Дж. Выход карбоксильных групп при объемном радиолитическом окислении линейного полиэтилена и сополимера этилена с пропиленом составляет 0.7 и 0.5 мкмоль/Дж соответственно [8]. Карбоксильная группа может также входить в состав малой карбоновой кислоты, отщепляемой при радиолитическом окислении.

Дополнительным источником $ROO\cdot$ может служить радиационно-индуцируемый озон. Выход карбоксил в озонируемых пластиках выше, чем карбонил, и дополнительно многократно возрастает с температурой [15]. По мере радиолитического генерирования двойных связей в пластике, скорость его реакций с озоном возрастает [15, 16]. При этом сами карбоновые кислоты не реагируют с озоном,

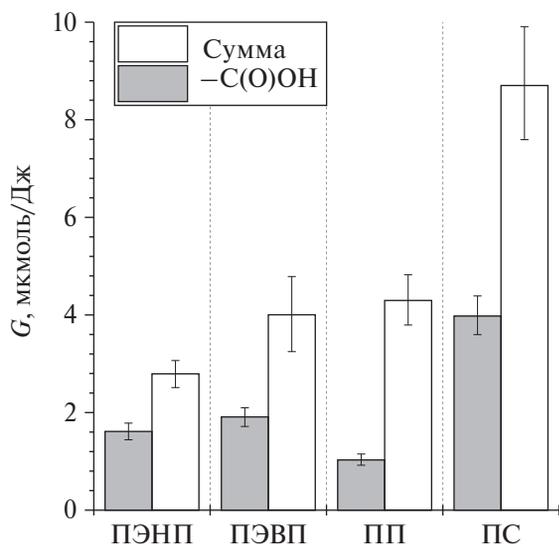


Рис. 3. Выходы G образования карбоксильных групп и суммарные выходы кислородсодержащих групп на поверхности пленок.

поскольку относятся к конечным продуктам его реакций с органическими соединениями.

Согласно РФЭС, окисление на воздухе при 150 кГр (экспозиция 20 мин) снижает содержание неокисленных С атомов почти на 4–7 ат. % в случае пленок ПЭНП, ПЭВП и ПП, и почти на 10 ат. % в случае пленки ПС. Соответственно, появляется такое же количество групп, где С атом связан с одним или двумя атомами кислорода. Фракция атомов С, входящих в состав карбоксилатов, составляет от 20 (ПП) до 30% (ЛДПЕ) от количества окисленных атомов С (рис. 3). Оцениваемый выход образования $-C(O)OH$ групп варьируется от 1.1 (для ПП) до 4 мкмоль/Дж (для ПС). Такие величины характерны для цепного механизма окисления. Параллельно наблюдается образование свободной воды на поверхности пластика, что может свидетельствовать о протекании реакции (2) и последующем участии ОН в Н-отрыве с образованием воды. Количество атомов О, приходящихся на воду, минимально в ПЭВП (3 ат. %) и ПП (14 ат. %), тогда как в ПЭНП и ПС оно составляет 24 и 34 ат. % соответственно.

Появление карбоксилатов среди кислород-содержащих групп в облученном пластике выявляется по наличию пяти характеристических полос на ИК-спектре (рис. 4): А — широкая полоса или группа полос при $3300-2500\text{ см}^{-1}$, соответствующая связанной группе ОН; В — полоса при $1760-1680\text{ см}^{-1}$, относящаяся к группам $CH_2-C(O)OH$, $C=C-C(O)OH$ или $Ar-C(O)OH$ (где Ar — арил); С — полоса при $1440-1395\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям О–Н (δ_{OH}); D — полоса при $1320-1210\text{ см}^{-1}$, указы-

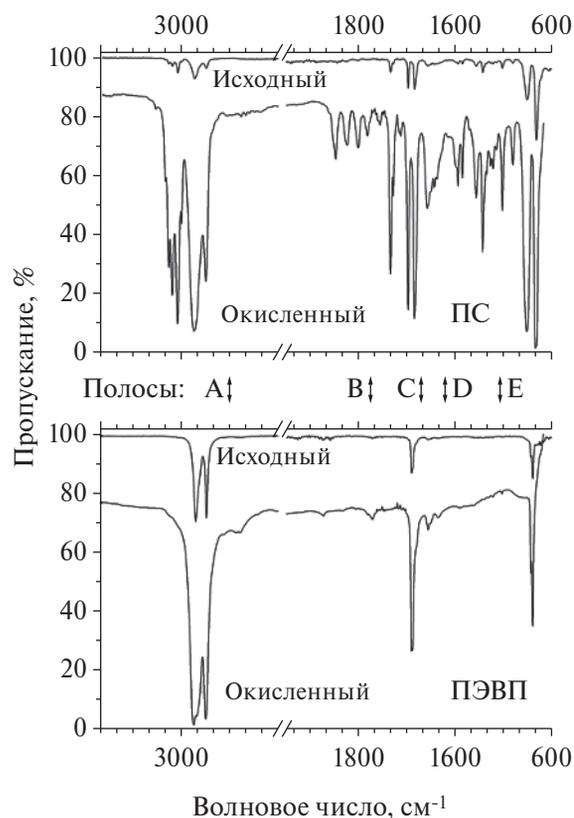


Рис. 4. ИК спектры ПС и ПЭВП до (порошки) и после (пленки) радиолитического окисления.

вающая на колебания С–О (ν_{C-O}); и E — широкая полоса при $955-890\text{ см}^{-1}$, относящаяся к неплоским деформационным колебаниям ОН (δ_{OH}). Все эти полосы обнаруживаются на ИК-спектрах пластиков, облученных на воздухе. Рисунок 4 демонстрирует соответствующие изменения ИК-спектра для случая ПЭВП и ПС.

В случае ПВХ, ПК и ПЭТФ радиолитическое образование кислот может происходить даже без участия кислорода [8, 12]. В случае ПК возможна гибель макрорадикалов за счет элиминирования свободной муравьиной кислоты [15]. В макрорадикале ПЭТФ система сопряженных связей обеспечивает перемещение неспаренного электрона между карбонильной группой и ароматическим звеном, что влечет за собой разрыв С–О связи (в β -положении относительно карбонильного С атома) с образованием концевой карбоксильной группы. В случае ПВХ, радиолитиз приводит к цепному образованию соляной кислоты [8, 12]. Причем в кислороде выход HCl в 2.5–3 раза выше, чем в инертной атмосфере [8].

Окисление в воде

Радиолитическое окисление в воде подчиняется иному механизму, где существенный вклад в кос-

венное образование макрорадикалов на поверхности пластика вносят $\cdot\text{OH}$ радикалы (из воды), инертные по отношению к кислороду. Реакция $\cdot\text{H}$ с кислородом дает радикал $\text{HO}_2\cdot$, который может рекомбинировать с макрорадикалами и, тем самым, повышать выход образования гидроперекисей [8]. Радикалы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ также способны быстро присоединяться к двойным связям, имеющимся или образующимся в пластике в процессе облучения [8].

Таким образом, в воде мономолекулярные процессы (1) и (2) становятся менее конкурентоспособными по сравнению с процессом (3). С одной стороны, вода может служить источником водорода, необходимого для реакции (3). С другой стороны, вероятность образования гидроперекисей возрастает за счет рекомбинации макрорадикалов с $\text{HO}_2\cdot$. Распад гидроперекисей приводит преимущественно к образованию карбонильных и гидроксильных групп, редко давая карбоксил [8]. Облучение в воде также может снижать кислотность пластика за счет вымывания свободных кислот с его поверхности.

Влияние кислоты на компоненты портландцемента

Компоненты цемента обладают высокой химической основностью и, следовательно, способны энергично взаимодействовать с кислотами [17, 18]. Как неорганические, так и органические кислоты, способны реагировать с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидросиликатами кальция, гидроалюминатами кальция и др. [19, 20]. Гидроалюминаты, особенно низкоосновные, наименее стойки к действию кислот. Под действием кислоты образуются кальциевая соль и аморфные бесвязные массы $\text{SiO}_{2\text{aq}}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом карбоновые кислоты способны удлинять сроки схватывания низкощелочных и низкоалюминатных цементов [12, 20].

Реакционные процессы между кислотой и компонентами цемента подразделяются на три категории: процессы образования растворимых соединений; процессы образования рыхлых масс, не обладающих вяжущими свойствами; процессы образования солей, способных вызывать локальные внутренние напряжения (расклинивающее разрушение). Все это сопровождается снижением прочности цементного материала. Подобные процессы происходят также под действием CO_2 , являющегося продуктом радиолиза кислородсодержащих пластиков или аэробной дегградации иных пластиков [8].

При приготовлении строительного раствора безводные компоненты клинкера реагируют с водой (гидратация), превращаясь в гидросиликаты, гидроалюминаты и гидрофerrаты кальция [19, 20]. По-

мимо них образуется также гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Химическое взаимодействие между цементом и кислыми компонентами пластика начинается именно на стадии гидратации. Из числа органических кислот наиболее агрессивно влияют молочная, уксусная, масляная и винная, которые имеют сравнительно низкую молекулярную массу и легко растворяются в воде. Высокомолекулярные органические кислоты не растворяются в воде, но образуют соли, оказывающие разрушающее действие на материал [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод радиационного окисления предоставляет большие возможности в гидрофилизации поверхности пластиков и повышении их совместимости со строительными связующими. Однако совместимость зависит не только от гидрофильности пластикового наполнителя, но и от его химической активности по отношению к компонентам связующего. Большинство кислородсодержащих групп способствуют получению более прочного композита. Однако как демонстрирует настоящая работа, карбоксильные группы способны снижать этот благоприятный эффект. Наиболее существенное генерирование кислот наблюдается именно при облучении пластика на воздухе. Более низкое содержание кислот и, соответственно, более высокая прочность ЦППК достигается в случае облучения пластика в воде или в случае пост-радиационного подщелачивания пластика. При этом с точки зрения прочности на сжатие, содержание пластикового порошка в цементно-песчаной пасте следует ограничивать величиной 2–3 вес. %.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (Research Contract No 24429) с использованием оборудования УНУ КРХИ ИФХЭ РАН (тема № 122011300061-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sandanayake M., Bouras Y., Haigh R., Vrcelj Z.* // Sustainability, 2020, V. 12. P. 9622. <https://doi.org/10.3390/su12229622>
2. *Gu L., Ozbakkaloglu T.* // Waste Manag. 2016. V. 51. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.005>
3. *Abu-Saleem M., Zhuge Y., Hassanli R., Ellis M., Rahman M.M., Levett P.* // Case Stud. Constr. Mater. 2021. V. 15. P. e00728. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00728>
4. *Cheon H., Ruziev J., Lee H., Kang Y., Roh S., Kim W.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 11982. <https://doi.org/10.3390/app112411982>

5. Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 194. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>
6. Ponomarev A.V., Gohs U., Ratnam C., Horak C. // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 201. P. 110397. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110397>
7. Lee H., Cheon H., Kang Y., Roh S., Kim W. // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 10340. <https://doi.org/10.3390/app112110340>
8. Woods R., Pikaev A. // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. New York: Wiley, 1994.
9. Khusyainova D.N., Shapagin A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 192. P. 109918. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109918>
10. Bludenko A.V., Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Khusyainova D.N., Shapagin A.V. // High Energy Chem. 2022. V. 56. P. 258. <https://doi.org/10.1134/S0018143922040130>
11. Vcherashnyaya A.S., Mikhailova M.V., Shapagin A.V., Poteryaev A.A., Stepanenko V.Y., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2021. V. 55. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0018143921040159>
12. Kholodkova E.M., Shapagin A.V., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2022. V. 56. P. 383. <https://doi.org/10.1134/S001814392205006X>
13. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
14. Scofield J.H. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. P. 129. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
15. Zaikov G.E., Rakovsky S.K. // Ozonation of Organic and Polymer Compounds. Smithers Rapra Technology, 2009.
16. Orzechowska G.E., Nguyen H.T., Paulson S.E. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 5366. <https://doi.org/10.1021/jp050167k>
17. Bertron A., Duchesne J., Escadeillas G. // Cem. Concr. Res. 2005. V. 35. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.009>
18. Oueslati O., Duchesne J. // Cem. Concr. Compos. 2014. V. 45. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.007>
19. Paine K.A. Elsevier. 2019. P. 285–339. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00007-1>
20. Marchon D., Flat R.J. // Mechanisms of cement hydration, in: Science and Technology of Concrete Admixtures. Elsevier. 2016. P. 129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>

RADIOLYTIC MODIFICATION OF POLYMER FILLER FOR CEMENT COMPOSITIONS

E. M. Kholodkova, Yu. M. Nevolin, A. V. Shapagin,
O. Yu. Grafov, A. V. Ponomarev*

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Leninsky prospekt 31(4), Moscow, 119071 Russia

**e-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

The influence of preliminary irradiation (3 MeV electron beam) of powdered (≤ 0.2 mm) synthetic polymers (polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polycarbonate, polyethylene terephthalate, or polystyrene) on the compressive strength of cement-sand-polymer compositions has been studied. The surface oxidation of the powders was ensured by irradiation in air or in a water-air mixture. It is shown that the oxidation of the powder in an aqueous medium, as well as the post-radiation alkalization of the powders, contribute to a higher strength of the composites. Oxidation of the powder in air leads to a relative decrease in the strength of the composite due to a higher yield of acid formation.

Keywords: plastics, radiolytic oxidation, cement, composite, acid

УДК 544.54:541.6

АДГЕЗИЯ К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2024 г. С. А. Вабищевич^а, Н. В. Вабищевич^а, С. Д. Бринкевич^{б,с},
Д. И. Бринкевич^{б,*}, В. С. Просолович^б, С. Б. Ластовский^д

^а Полоцкий государственный университет им. Евфросинии Полоцкой, ул. Блохина, 29,
Новополоцк, 214400 Беларусь

^б Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220050 Беларусь

^с ООО “Мой медицинский центр – высокие технологии”, Октябрьский пр., 122,
Всеволожск, Ленинградская область, 188640, Россия

^д ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, ул. П. Бровки, 19, 220072 Беларусь

*E-mail: brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 18.09.2023 г.

В работе методом индентирования исследовано влияние облучения электронами с энергией 5 МэВ на адгезионные и прочностные свойства пленок диазохинонноволачных фоторезистов ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что облучение приводит к увеличению значений истинной микротвердости фоторезистивных пленок, наиболее выраженному в пленках SPR-700 и обусловленному сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы. Показано, что значения удельной энергии отслаивания G фоторезистивных пленок на кремнии при облучении возрастают в результате рекомбинации радикалов на границе раздела фаз фоторезист/кремний с образованием новых ковалентных связей Si-C и Si-O-C. Наблюдаемые экспериментальные результаты объяснены с учетом радиационно-химических и релаксационных процессов, протекающих в объеме полимерной пленки и на межфазной границе.

Ключевые слова: диазохинонноволачный фоторезист, электронное облучение, адгезия, кремний, микротвердость

DOI: 10.31857/S0023119324010068 EDN: JZBZOQ

ВВЕДЕНИЕ

Фотолитография (ФЛ) является одним из основных процессов современной электроники [1]. При изготовлении микросхемы на одной пластине операции ФЛ повторяются многократно. Так, на различных этапах формирования элементной базы по n-МОП технологии применяется до 10 операций фотолитографии, в то время как в БИКМОП технологии осуществляется порядка 22 операций ФЛ [2]. В технологических процессах микроэлектроники наиболее широкое применение получили позитивные двухкомпонентные диазохинонноволачные фоторезисты на базе светочувствительного о-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы (новолачного типа), используемой в качестве основы [1].

Развитие субмикронных и нанотехнологий в современной электронике приводит к уменьшению проектных норм приборов, что определяет необходимость увеличения разрешения литографиче-

ского процесса и, в соответствии с критерием Релея, обуславливает переход от ультрафиолетового актиничного излучения к более коротковолновым излучениям — рентгеновскому и электронному. При использовании электролитографии размеры элементов должны определяться длиной волны де-Бройля экспонирующих электронов. Соответствующие специфические требования в данном случае предъявляются и к свойствам резистов, включая их адгезию к подложке, которая может изменяться в результате воздействия быстрых электронов. Ранее в [3–5] показано, что γ -облучение и ионная имплантация существенным образом влияют на прочностные и адгезионные характеристики фоторезиста марки ФП9120. Однако влияние электронного облучения на адгезию пленок диазохинонноволачных фоторезистов к монокристаллическому кремнию до настоящего времени не исследовалось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ни одна из существующих теорий адгезии не дает возможности в каждом конкретном случае рассчитать энергию адгезионного взаимодействия и прочность адгезионного соединения. Это обусловлено тем, что на адгезионное взаимодействие одновременно влияет множество разнородных факторов, таких как состав и способ получения контактирующих веществ, чистота обработки поверхности подложки, наличие на границах раздела фаз напряжений и заряженных локальных состояний, обусловленных наличием разорванных связей и адсорбированных примесных атомов. Комплекс данных факторов не может быть учтен в рамках одной модели. Для определения адгезионной прочности разработаны различные экспериментальные методы, но немногие из них подходят для измерения адгезии тонких (толщиной ~ 1 мкм) пленок. В работе [6] метод индентирования был использован для измерения адгезии различных полимерных пленок к стеклянным подложкам. Было показано, что при применении индентора Виккерса удельная энергия отслаивания пленок G может быть рассчитана по формуле

$$G = \frac{0.627H^2h(1 - \nu^2)}{E(1 + \nu + 2(1 - \nu)Hl^2/P)^2}, \quad (1)$$

где h – толщина, H – микротвердость пленки; ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0.3), E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа); P – нагрузка на индентор, l – длина трещины расслоения.

В настоящей работе указанная методика использовалась для измерения адгезии к монокристаллическому кремнию полимерных диазохинонноволачных резистов 3 различных марок – ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15. Значения параметров для расчета G определялись в соответствии с процедурой, изложенной в [5, 7]. Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [5, 7]. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Для обработки экспериментальных данных использовались стандартные методы математической статистики [8]. Погрешность измерения удельной энергии отслаивания резистивных пленок

на пластинах монокристаллического кремния составляла 11% (с доверительной вероятностью 0.95).

Пленки позитивных диазохинонноволачных фоторезистов (ФР) марок ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15 толщиной 1.8 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) и (111). Время вращения центрифуги – 40 с. Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу обработки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина пленок фоторезиста контролировалась на профилометре “Dectak”. Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе электронов У-003 флюенсом 3×10^{16} см⁻². Плотность потока электронов контролировалась с помощью цилиндра Фарадея и составляла 1×10^{12} см⁻² с⁻¹. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения микротвердости H фоторезистивной пленки проводили при нагрузках 1–2 г, когда глубина проникновения индентора не превышала половины толщины пленки. В этом случае подложка не оказывает существенного влияния и измеренные значения соответствуют истинной микротвердости пленки [9]. Истинные значения микротвердости приведены в табл. 1. Облучение электронами с энергией 5 МэВ приводило к увеличению значений истинной микротвердости фоторезистивных пленок (табл. 1), причем наиболее существенно (почти в 3 раза) в пленках SPR-700 толщиной 1.8 мкм. Наиболее устойчивыми к облучению были пленки ФП9120, в которых рост микротвердости был минимален ($\sim 60\%$).

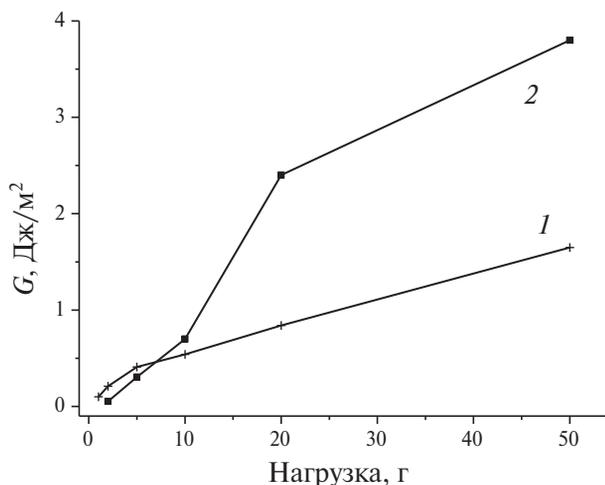
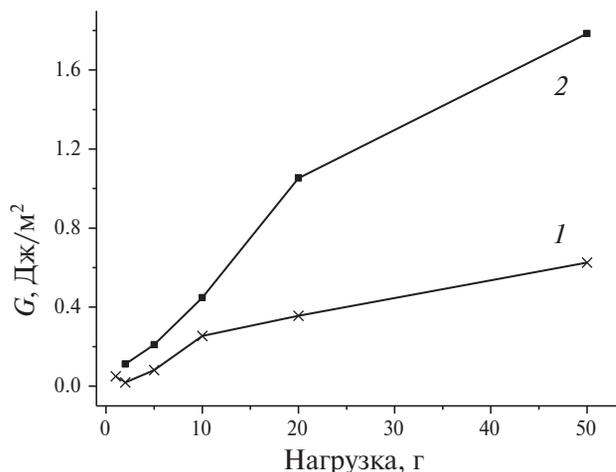
Полученные результаты коррелируют с данными работы [9], в которой показано, что γ -облучение приводит к увеличению микротвердости пленок сополимеров метилметакрилата и метакриламида на кремнии. Ранее [2] также наблюдалось увеличение микротвердости пленок ФП9120 при имплантации сурьмы. Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что после облучения значения истинной микротвердости различных ФР сближались – значения H различались менее чем на 0.06 ГПа ($\sim 15\%$), что близко к удвоенной погрешности измерений. В то же время в необлученных фоторезистивных пленках различных марок

Таблица 1. Микротвердость исходных и облученных пленок фоторезиста при нагрузке 1 г

Марка ФР	Толщина пленки, мкм	Микротвердость, ГПа	
		исходный	облученный
ФП9120	1.8	0.21	0.35
SPR 700	1.8	0.14	0.40
S1813 G2 SP15	1.8	0.23	0.41

значения H различались существенно – более чем в 1.5 раза. Рост истинной микротвердости фоторезистивных пленок при облучении, вероятнее всего, обусловлен сшиванием макромолекул фенолформальдегидной смолы, являющейся основным компонентом (около 70–80% по массе) диазохинонноволачных фоторезистов. Образование таких сшивок при облучении отмечалось ранее в работах [2, 7] и было подтверждено методом нарушенного полного внутреннего отражения [10].

Облучение электронами приводило к усилению адгезии – росту удельной энергии отслаивания пленок G – всех исследовавшихся марок фоторезистов (рис. 1, 2). Наиболее сильный рост G наблюдался в фоторезистах марки SPR700 с более низкой адгезией исходных пленок (табл. 2). В этих ФР после облучения адгезия возрастала ~ в 3 раза, в то время как в пленках ФП9120 наблюдался рост ~ в 2.5 раза, а для S1813 – менее чем в 2 раза (табл. 2). В то же время для пленок ФР на кремнии, которые хранились около 3 лет, наблюдался эффект снижения адгезии почти в 2 раза по сравнению со свеженанесенными вариантами (рис. 3 и табл. 2). При электронном облучении диазохинонноволачные резисты ведут себя как негативные ФР – адгезия к подложке возрастает, а скорость растворения снижается [2].

**Рис. 1.** Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм исходных (1) и облученных электронами флюенсом 3×10^{16} см⁻² (2).**Рис. 2.** Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для пленок фоторезиста SPR700 толщиной 1.2 мкм исходных (1) и облученных электронами флюенсом 3×10^{16} см⁻² (2).**Таблица 2.** Удельная энергия отслаивания G исходных и облученных пленок фоторезиста при нагрузке 50 г

Марка фоторезиста	Толщина пленки, мкм	G , Дж/м ²	
		исходный	облученный
ФП9120 свежая	1.8	1.65	3.80
ФП9120 хранение	1.8	0.93	2.64
SPR 700	1.8	0.92	3.06
S1813 G2 SP15	1.8	1.95	3.54

Отметим, что ранее в работе [5] было показано, что низкоинтенсивное γ -облучение ($P \sim 0.15$ Гр/с) дозами до 300 кГр приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G фоторезистивных пленок марки ФП9120 на кремнии. Это кардинально отличает результаты воздействия на границу раздела кремний-фоторезист фотонного излучения изотопных источников от высокоинтенсивного электронного излучения ускорителей.

Полученные экспериментальные результаты являются следствием реализации комплекса радиационно-химических и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фаз фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки и кремния. Следует также отметить, что на поверхности кремния всегда существует тонкий (толщиной 3–10 нм) слой естественного оксида, который быстро образуется при контакте кремния с воздухом. Поэтому при анализе экспериментальных результатов следует рассматривать структуру фоторезист – тонкий слой SiO₂ – кремний.

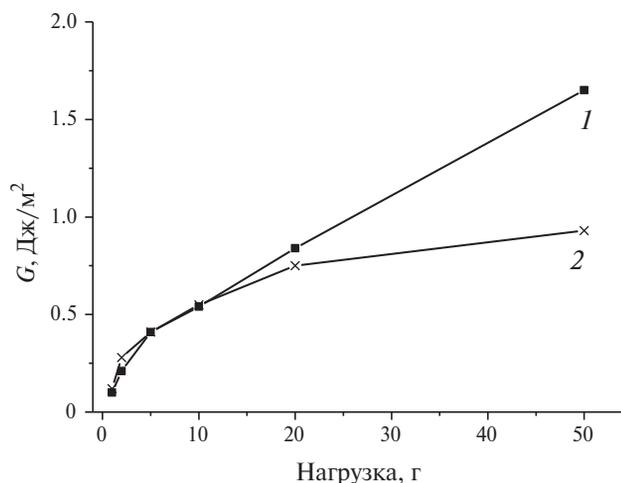


Рис. 3. Зависимости удельной энергии отслаивания G от величины нагрузки для пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм свежеприготовленных (1) и после хранения в течение 3 лет (2).

Воздействие ускоренных электронов и γ -квантов на различные материалы, как правило, приводит к сходным радиационным эффектам несмотря на то, что механизмы взаимодействия этих типов излучения с веществом различаются. Для высокоэнергетического γ -излучения с энергией ~ 1.25 МэВ (изотоп ^{60}Co) при взаимодействии с конденсированными средами, содержащими легкие атомы, преобладает эффект Комптона. При этом происходит неупругое рассеяние γ -квантов на электронах атомов, составляющих вещество, с образованием свободных низкоэнергетических электронов и вторичных γ -фотонов с более низкими энергиями. Ионизация облучаемого фотонами вещества происходит в основном под действием вторичных электронов (вследствие кулоновских взаимодействий) и в значительно меньшей степени – в результате прямой ионизации при Комpton эффекте.

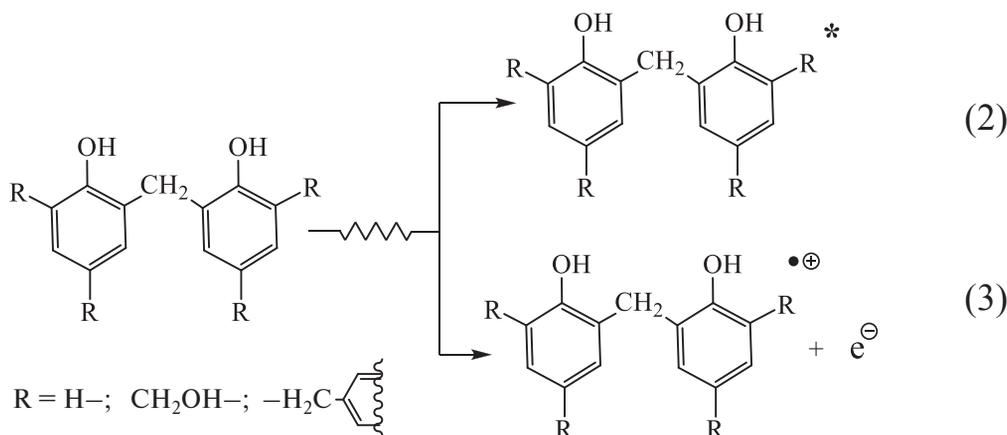
В отличие от γ -облучения, при воздействии высокоэнергетическими электронами (с энергией

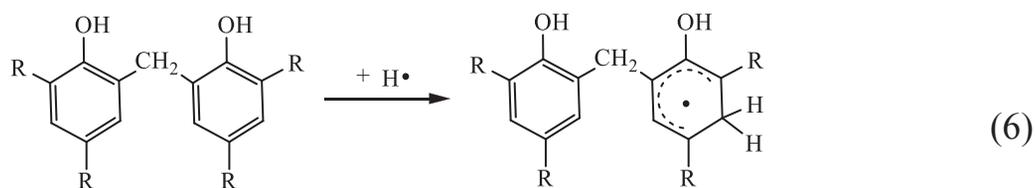
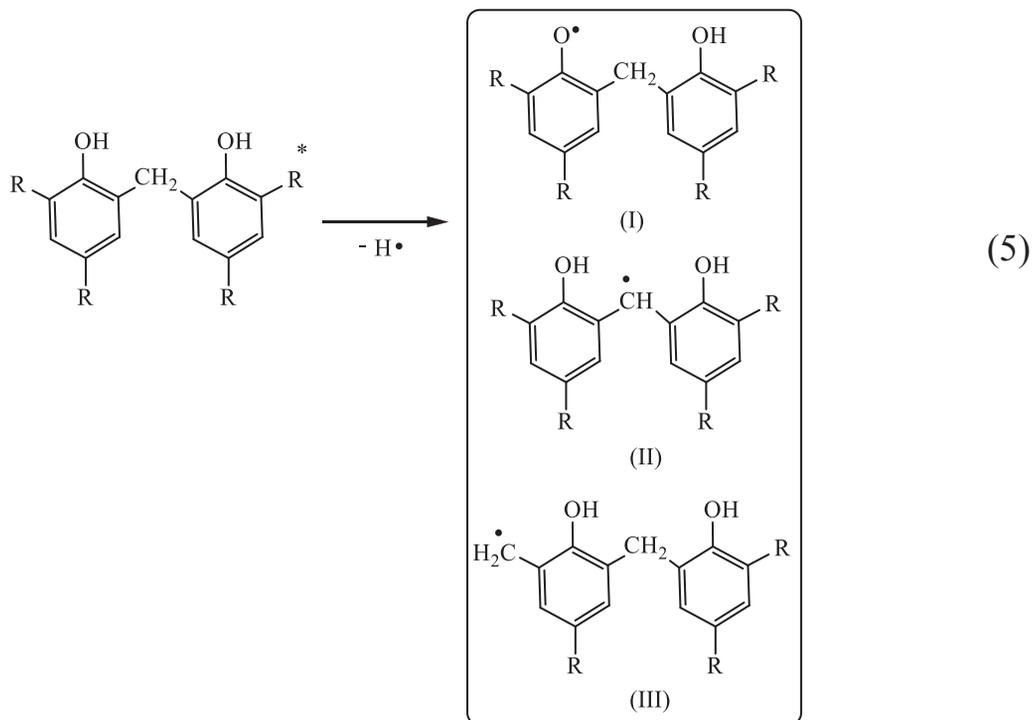
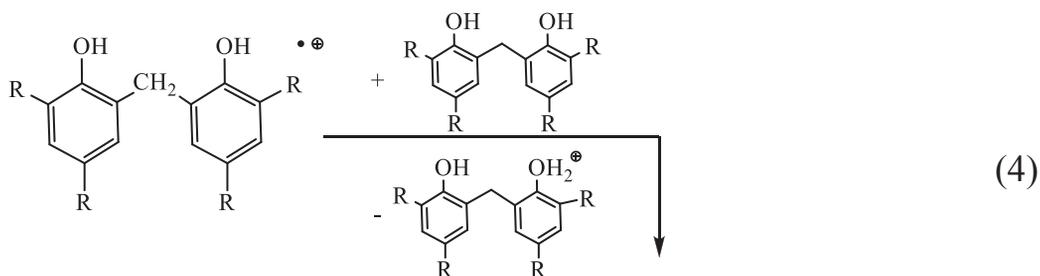
5 МэВ) основные потери энергии приходятся на прямую ионизацию. С небольшой вероятностью возможно также упругое взаимодействие налетающих электронов с ядрами атомов, вызывающее их смещение из скелета органических молекул или кристаллической решетки неорганических веществ. Рекомбинация разноименно заряженных пар ионов в объеме полимера или кулоновское воздействие движущихся электронов приводят также к образованию возбужденных частиц.

Таким образом, основные процессы в объеме полимера при облучении как электронами, так и γ -квантами на первичной, физической стадии радиолиза могут быть сведены к реакциям возбуждения (2) и ионизации (3) макромолекул по схеме, приведенной ниже.

Дальнейшие радиационно-химические превращения в объеме полимера приводят к возникновению свободных радикалов. Указанные частицы образуются в результате ион-молекулярных реакций (4), распада возбужденных частиц (5), а также радикал-молекулярных взаимодействий, например, присоединения атома водорода по ароматическому кольцу по реакции (6). В силу высокой проникающей способности электронного облучения радикалы будут достаточно равномерно распределены по объему полимерной пленки. Наиболее термодинамически стабильными в силу делокализации спиновой плотности по ароматической системе и, следовательно, более распространенными парамагнитными частицами будут радикалы феноксильного (I) и метиленового (II) типа.

Свободные радикалы, образовавшиеся под действием ионизирующего излучения в объеме полимера, могут вступать в радикал-молекулярные реакции присоединения и замещения (в первую очередь атома водорода) или монаррадикальные реакции циклизации и фрагментации. Причем вероятность этих двух типов процессов значительно возрастает



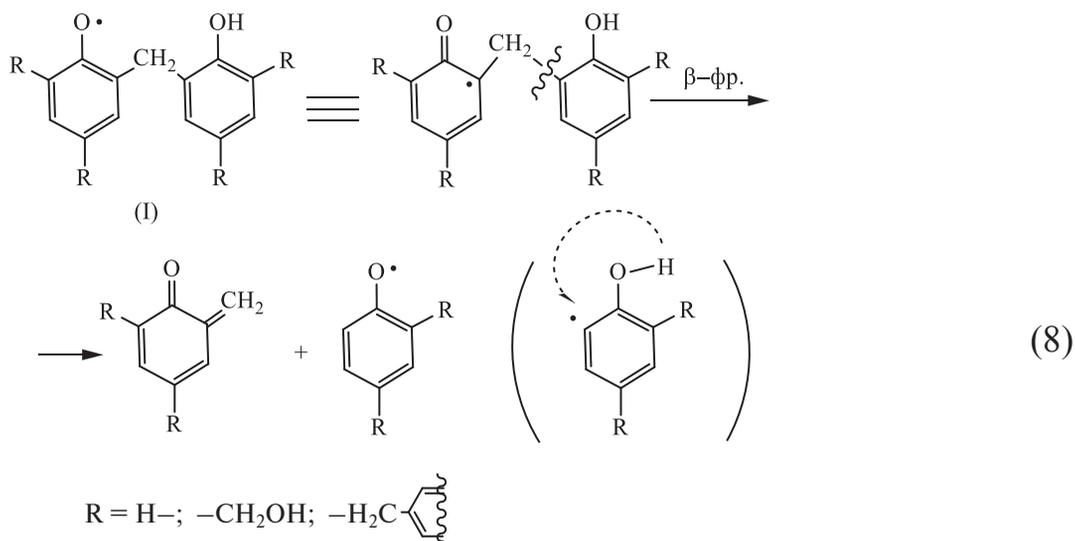
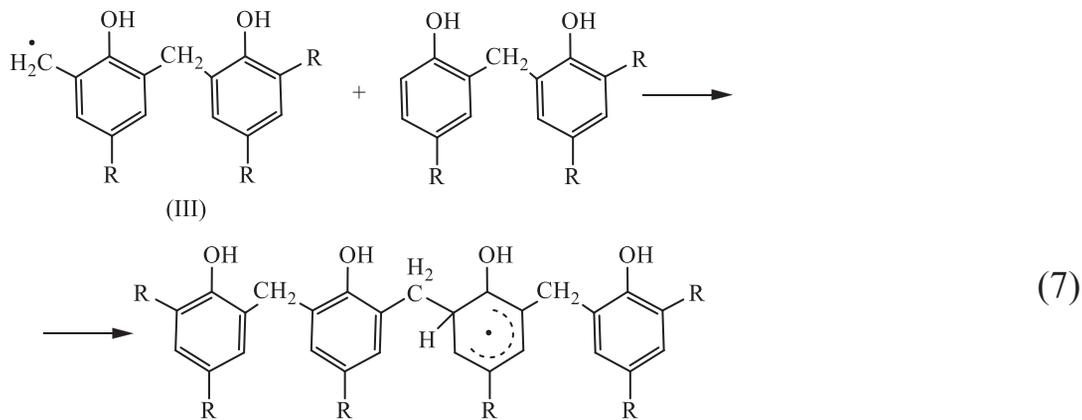


по мере снижения мощности дозы ионизирующего излучения и, следовательно, концентрации радикалов в объеме. В качестве примеров радикал-молекулярных реакций можно привести присоединение радикалов бензильного типа (III) к макромолекулам по реакции (7). Для радикалов (I) и (II) такие реакции значительно менее вероятны в силу наличия стерического затруднения.

Важную роль в изменении механических свойств пленок в условиях облучения могут иметь монорадикальные реакции фрагментации, например по

реакции (8), которые приводят к снижению молекулярной массы макромолекул. Однако для ароматических полимеров такие реакции значительно менее характерны, чем для алифатических и, вероятно, будут наблюдаться только для радикалов в возбужденном состоянии.

В конечном итоге все парамагнитные частицы гибнут в бирадикальных процессах рекомбинации и диспропорционирования, например по реакциям (9) и (10). Причем для фенолформальдегидных смол вероятность первого процесса превосходит

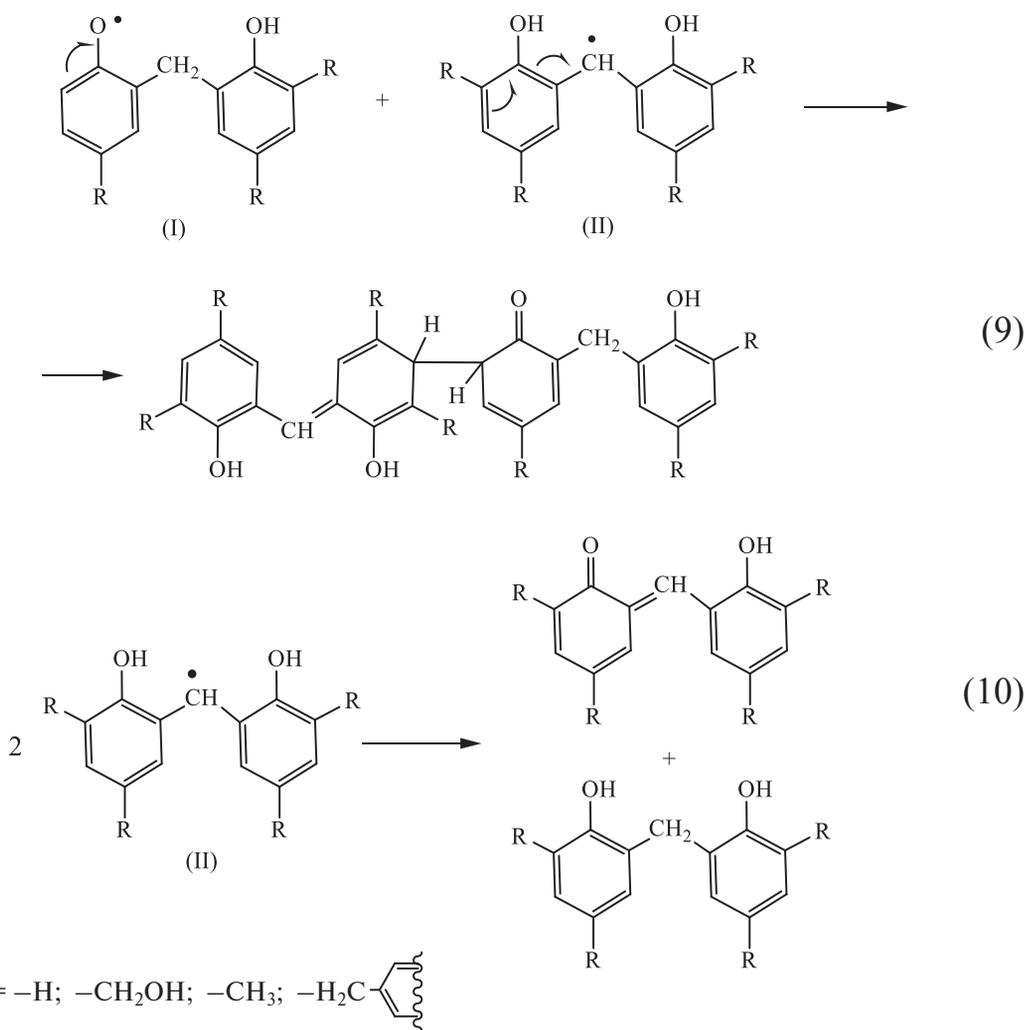


такую для второго. Таким образом, в результате рекомбинации радикалов (9) и, в меньшей степени, присоединения радикалов к макромолекулам (7) в процессе облучения происходит в основном накопление продуктов сшивания и, как следствие, увеличение средней молекулярной массы макромолекул полимера.

В результате сшивания полимерный ФР становится более жестким и теряет свои пластические свойства, что приводит к наблюдаемому экспериментально увеличению его микротвердости после облучения электронами. При индентировании необлученной фоторезистивной пленки под давлением алмазной пирамидки происходит изменение конформации макромолекул под пирамидкой; индентор глубже погружается в пленку, из-за чего нагрузка распределяется на больший объем/площадь полимера. В то время как облученный электронами ФР значительно более устойчив по отношению к пластическим деформациям под нагрузкой и, соответственно, демонстрирует более высокую микротвер-

дость. Следует отметить, что увеличение микротвердости ФР происходит и при облучении γ -квантами [7], что указывает на схожесть радиационно-химических процессов в объеме полимера при облучении γ -фотонами и электронами.

Различия в величинах микротвердости различных марок исходных фоторезистов и степени их изменения в условиях облучения электронами (табл. 1) зависят от ряда технологических параметров ФР, в первую очередь, от соотношения остатков фенола и крезола в смоле. Последний вводится в состав реакционной смеси при поликонденсации в качестве регулятора молекулярной массы (ограничивает рост макромолекулы). Высокая степень метилирования ароматических колец фенол-формальдегидной смолы осложняет реализацию реакций рекомбинации радикалов по реакции (9). Кроме того, на поведение различных марок ФР в условиях облучения электронами будет влиять содержание растворителей (воды, бутилцелозольва и др. [11]) и функциональных добавок (*орто*-нафтохинондиазид), а также



молекулярно-массовое распределение фенол-формальдегидных смол.

Что касается адгезии к кремниевой подложке, то после облучения электронами удельная энергия отслаивания G увеличивалась для всех исследованных марок ФР. При этом под действием низкоинтенсивного γ -излучения адгезия к кремниевой подложке наоборот — снижалась, в первую очередь за счет разрушения сложноэфирных связей Si—O—C на границе раздела фаз [5] и разложения орто-нафтохинондиазида, который при получении энергии возбуждения от макромолекул полимера способен деазотироваться в кетен и образовывать сложный эфир с Si—O—H [12].

Вероятно всего, кардинальные различия в характере изменения адгезии ФР при воздействии γ -квантов и высокоэнергетических электронов связаны в первую очередь с разной величиной мощности дозы ионизирующего излучения.

Структура Si—SiO₂ характеризуется наличием в ней упругих напряжений [13], вследствие чего

валентные связи осуществляются на расстоянии, не соответствующем параметру решетки в кристалле, и (или) под углом, отличным от оптимального. При электронном облучении ростовые технологические дефекты “заряжаются” и образуют радиационные дефекты вследствие разрыва таких напряженных валентных связей. По данным [13] разрыв одной напряженной связи сопровождается релаксацией напряжений в ~ 64 валентных связях. Образуется специфический дефект в виде микротрещины, который обычно называют E'-центром [13, 14]. Как правило, E'-центры являются донороподобными центрами, которые могут находиться в нейтральном состоянии или быть положительно заряженными. Большинство E'-центров характеризуются неспаренным электроном, локализованным на атоме кремния, связанном с тремя атомами кислорода, т.е. представляют собой $\equiv \text{Si} \cdot$. Вторым типом радиационных дефектов в оксиде кремния очевидно являются кислород-центрированные радикалы Si—O \cdot .

Рекомбинация радикалов $\equiv\text{Si}\cdot$ и $\text{Si}-\text{O}\cdot$ с углерод- и кислород-центрированными радикалами различных типов (I-III) в фенол-формальдегидной смоле будет приводить к образованию новых ковалентных связей на границе раздела фаз полимер/кремниевая пластина. Причем новые Si-C и простые эфирные Si-O-C связи будут устойчивы в условиях облучения электронами и при щелочном гидролизе (удалении маски фоторезиста).

Важно отметить, что вероятность рекомбинации радикалов возрастает пропорционально квадрату их концентрации в объеме облучаемого образца. Поэтому значимые количества новых ковалентных связей на границе раздела фаз фоторезист/кремниевая подложка могут образовываться только под воздействием электронного пучка высокой интенсивности. При низкой мощности дозы (в условиях γ -облучения) радикалы в объеме фенол-формальдегидного ФР будут перегруппировываться (вследствие радикал-молекулярных реакций) в малоактивные, термодинамически и кинетически стабильные радикалы, которые в основном будут исчезать при взаимодействии с наиболее подвижными парамагнитными частицами – электронами и атомами водорода или же диспропорционировать (перенос H-атома между радикалами) по реакциям, аналогичным (10). Таким образом, при облучении низкоинтенсивными изотопными источниками γ -излучения на межфазной границе не достигается концентрация свободных радикалов, необходимая для образования значимых количеств новых ковалентных связей Si-C и Si-O-C.

Более низкая адгезия необлученного ФР после длительного хранения, вероятно, связана с релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе получения пленки, а также в результате испарения остаточных растворителей. Тот факт, что при облучении электронами длительно хранившийся ФР так же увеличивает адгезию, как и свежий, служит дополнительным подтверждением важной роли реакций рекомбинации радикалов в оксидном слое кремниевой подложки ($\equiv\text{Si}\cdot$, $\text{Si}-\text{O}\cdot$) с углерод- и кислород-центрированными радикалами (I-III) фенолформальдегидной смолы в радиационно-стимулированном увеличении адгезии ФР к кремниевой пластине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом установлено, что облучение высокоэнергетичными электронами приводит к увеличению значений истинной микротвердости фоторезистивных пленок, наиболее выраженному

в пленках SPR-700 и обусловленному сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы. Показано, что величины удельной энергии отслаивания G всех исследовавшихся марок позитивных диазохинон-новолачных фоторезистивных пленок на кремнии возрастают после облучения высокоэнергетичными электронами в результате рекомбинации радикалов на границе раздела фаз фоторезист/кремний с образованием новых ковалентных связей Si-C и Si-O-C. Длительное хранение указанных структур фоторезист/кремний приводит к снижению величины G . Наблюдаемые эффекты связаны с совокупностью радиационно-химических и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1990. 632 с. (*Moreau W.M.* Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. New York, London. 1988.)
2. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* // Микрoэлектроника. 2014. Т.43. № 3. С. 193–199. (*Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S.* // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. № 3. P. 194–200.)
3. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 54–59. (*Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 1. P. 46–50).
4. *Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Prosolovich V.S., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I.* // Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V. 14. № 6. P. 1352–1357.
5. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 6. С. 461–468. <https://doi.org/10.31857/S0023119321060152> (*Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 6. P. 495–501.)
6. *Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G.* // Materials Science and Engineering R. 2002. V. 36. P. 47–103.
7. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. 2020. № 12. С. 60–64.

8. *Бринкевич Д.И., Вабищевич Н.В., Вабищевич С.А.* // Вестник Полоцкого университета. Серия С. Фундаментальные науки. 2010. № 9. С. 92–97.
9. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Просолович В.С.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. 2016. № 12. С. 51–57.
10. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Свердлов Р.Л.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 66–75. (*Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L.* // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 1. P. 65–74.)
11. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Петлицкий А.Н., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 4. С. 274–280. (*Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Petlitsky A.N., Prosolovich V.S.* // Russian Microelectronics, 2021. V. 50. № 4. P. 239–245.)
12. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н.* // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 4. С. 589–594. (*Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D. I., Sverdlov R. L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2020. V. 87. № 4. P. 647–651.)
13. *Воронкова Г.М., Попов В.Д., Протопопов Г.А.* Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 8. С. 977–980.
14. *Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов Г.М.* Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем. М.: Энергоатомиздат, 1988. 256 с.

УДК 541.(15+64):542.943:539.3

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ ПЭВП-ВОЛОКОН ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ ДЕСТРУКЦИИ И СШИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2024 г. А. А. Далинкевич^{a, c, *}, И. М. Пискарев^b, Л. В. Фомин^c, Т. А. Ненашева^{a, **}

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31 корп. 4, Москва, 119071, Россия

^b НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, дом 1, стр. 2, Москва, 119234, ГСП-1, Россия

^c НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, д. 1, Москва, 119192, Россия

*E-mail: dalinkevich@yandex.ru

**E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Изучена кинетика снижения прочности волокон из полиэтилена высокой плотности при облучении воздухе рентгеновским излучением в интервале мощностей поглощенной дозы 0.02–15 Гр/с. Показано, что снижение прочности облученных полиэтиленовых волокон происходит до некоторого предельного значения, зависящего от мощности дозы, и может быть описано закономерностями кинетики обратимой реакции псевдопервого порядка. Предложенная структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения волокон учитывает противоположное влияние деструкции и сшивания проходных макромолекул на прочность ориентированного полимера (волокна), взаимосвязь кинетики радиационно-окислительных превращений и с особенностями структуры ориентированного полимера. Модель хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

Ключевые слова: ориентированный полиэтилен, ПЭВП-волокно, радиационное окисление и сшивание, прочность

DOI: 10.31857/S0023119324010076 **EDN:** JYZCRD

ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-химические превращения полимеров и их взаимосвязь с надмолекулярной структурой являются традиционным и, в тоже время, актуальным направлением в радиационной химии полимеров [1–12].

В большинстве опубликованных работ предметом исследования являлись полиэтилен (ПЭ) или сополимеры этилена и были использованы в основном изотропные пленки, блочные образцы [6, 8, 10–13] или умеренно ориентированные пленки [14]. Это связано с практическим значением процессов радиационного модифицирования (сшивания) этих полимеров и композиций на их основе. Радиационно-химические превращения полимеров в ориентированном состоянии изучены в меньшей степени [7, 9, 18].

Так, в работах [9, 15–18] изучали взаимосвязь между кинетикой радиационно-химических прев-

ращений и изменением механических свойств полимера в высокоориентированном состоянии (волокна и нити).

Предложенные ранее в работах [15, 18] и развитые далее в [16] структурно-кинетические модели радиационно-окислительных превращений ориентированных полимеров (ПЭ и полипропилена (ПП)), удовлетворительно описывали снижение прочности полимера (волокон и пленок) в случае протекания только процессов деструкции (радиационной и радиационно-окислительной) проходных макромолекул в аморфных областях микрофибрилл. Сшиванием макромолекул при этом обоснованно пренебрегали вследствие физической природы изученных объектов (ориентированный ПП [16, 18] и ультраориентированный ПЭ [9, 15] — деструктурирующие полимеры) и вследствие облучения тонких волокон и пленок на воздухе, т.е. при полном подавлении сшивания кислородом.

Однако возможны и представляют интерес случаи, когда при облучении полимера на воздухе одновременно протекают реакции разрыва цепей и их сшивания. Очевидно, что в этом случае, т.е. при одновременном протекании окислительной деструкции и сшивания макромолекул в аморфных прослойках микрофибрилл, кинетическая картина изменения прочности будет отличаться от рассмотренной ранее в [15, 16, 18].

Выяснение кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного полимера (на примере волокон ПЭ) при одновременном протекании радиационно-окислительной деструкции и сшивания макроцепей и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы промышленно выпускаемых некрученых нитей (пучок параллельных моноволокон диаметром ≈ 45 мкм), полученных методом экструзии с последующей термовытяжкой (ориентацией) из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Нити были использованы без дополнительной очистки. Степень кристалличности волокон и температура плавления кристаллитов, определенные методом ДСК (прибор DSC 7 Perkin-Elmer, скорость нагрева 2.5°C в минуту) составляли $\approx 76\%$ и $134 \pm 0.5^\circ\text{C}$, что соответствует кристаллам ПЭВП со сложными цепями [19].

Облучение нитей проводили на воздухе рентгеновским излучением с максимальной энергией тормозного спектра 45–70 кэВ. Мощность поглощенной дозы варьировали в интервале 0.02–15 Гр/с, облучение проводили при комнатной ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) температуре.

Разрушающую нагрузку при растяжении нитей определяли на разрывной машине “Instron 1186” при скорости подвижного зажима 50 мм/мин. База физико-механических испытаний составляла 90 мм и была одинакова для всех образцов. Подготовку образцов к физико-механическим испытаниям осуществляли по методике, описанной в [16]. Прочность при растяжении рассчитывали, как среднее значение по результатам испытаний не менее чем 10 образцов. Прочность при растяжении исходных нитей составляла 910 ± 15 МПа при надежности 95%.

Волокна ПЭВП содержали термостабилизатор (антиоксидант) ирганокс 1010, содержание которого, определенное путем экстракции гептаном с последующим УФ-спектрофотометрическим анализом по методике [20] составило 1.8×10^{-3} моль/кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механические свойства аморфно-кристаллических ориентированных полимеров, как это уже общепринято считать [21–24], зависят прежде всего от степени упорядоченности аморфных областей. Важнейшими характеристиками этих областей, определяющих механические свойства волокон и пленок, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку проходных цепей (т.е. цепей, проходящих через два или более кристаллита внутри микрофибриллы) и их ориентация [22–23].

Как было показано в работах [15, 18, 21–23], при одноосном растяжении прочность σ ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации (доле) N проходных цепей в аморфных прослойках микрофибрилл:

$$\sigma \sim \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N — коэффициент пропорциональности.

Очевидно, что уменьшение или увеличение концентрации (доли) N проходных цепей вследствие радиационно-химических превращений будет приводить к соответствующему изменению прочности.

В процессе радиационно-инициированной окислительной деструкции, не осложненной сопутствующим сшиванием, как это показано в [15, 16, 18] проходные цепи рвутся и их концентрация понижается от некоторого исходного значения N_0 (при времени старения (облучения) $t = 0$) до $N \approx 0$ ($t > 0$).

Прочность полимера при этом уменьшается от своего начального максимального значения σ_0 (исходный полимер, $N = N_0$; при $t = 0$) до некоторого минимального значения σ_∞ (при $N \approx 0$; $t > 0$). Следовательно, изменение прочности полимера (волокна) за все время эксперимента составит:

$$\sigma_0 - \sigma_\infty \approx \alpha_N N_0. \quad (2)$$

Остаточная прочность σ_∞ в рамках подхода, развитого в [16] обусловлена в основном межмолекулярным взаимодействием (так как $N \approx 0$) окисленных фрагментов макромолекул в аморфных прослойках. Как было показано в [15], для ультраориентированного ПЭ величина σ_∞ не зависит от мощности дозы и достаточно мала ($\approx 10\%$ от σ_0), а в случае ориентированного ПП значением σ_∞ можно было пренебречь [16, 18].

Иная ситуация наблюдается, если наряду с деструкцией макромолекул в какой-то мере протекает также и их сшивание. В этом случае, образование сшивков может приводить к возникновению неко-

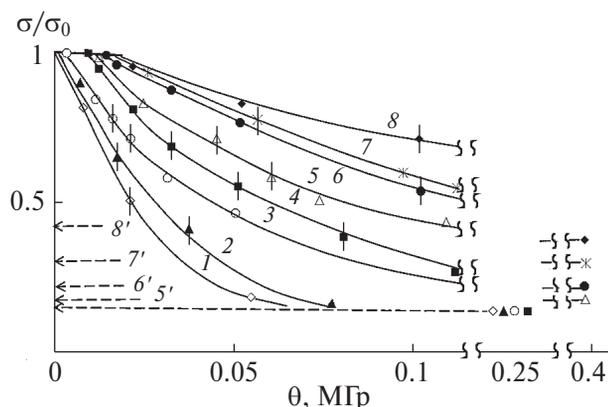


Рис. 1. Изменение относительной прочности при растяжении стабилизированных ПЭВП-волокон в результате их радиационного окисления на воздухе при разной мощности дозы P рентгеновского излучения. $T=295$ К. $P=0.02$ (1), 0.05 (2), 0.16 (3), 0.3 (4), 2 (5), 5 (6), 10 (7) и 15 Гр/с (8). Штриховыми линиями показаны значения отношения $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$, характеризующего предельное снижение прочности нитей при заданном значении мощности дозы.

торого (иногда существенного), количества новых, вторичных проходных цепей. Образование таких вторичных проходных цепей будет отчасти компенсировать радиационно-иницированную деструкцию первичных проходных цепей, т.е. изначально имевшихся в ориентированном полимерном образце. В результате этой компенсации снижение прочности волокон ПЭВП будет замедляться, а величина σ_{∞} будет возрастать, как это показано на рис. 1 (кривые 5–8).

Из рис. 1 также видно, что на кинетических кривых описывающих изменения прочности ПЭВП-волокон с дозой излучения имеется некоторый период (доза) торможения (рис. 1), в пределах которого прочность ПЭ волокон изменяется незначительно и ее можно принять практически равной σ_0 (горизонтальный участок на кривых рис. 1).

Появление периода (дозы) торможения θ_{τ} обусловлено содержащимся в полимере фенольным ингибитором окисления (антиоксидантом), оказывающим защитное действие на полимерное волокно и при поглощенной дозе меньшей θ_{τ} изменение прочности не превышало чувствительности использованного метода физико-механических испытаний.

Из рис. 2 можно видеть, что величина дозы торможения θ_{τ} зависит от мощности дозы и с ростом P значение θ_{τ} увеличивается.

Закономерности ингибированного радиационно-химического окисления полиолефинов были детально рассмотрены в работах [6, 25, 26]. Здесь же следует отметить следующее.

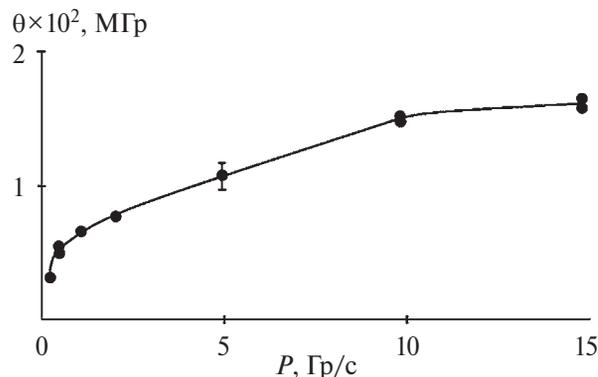
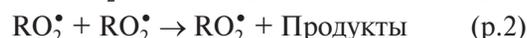


Рис. 2. Зависимость дозы торможения θ_{τ} от мощности дозы рентгеновского излучения при радиационном окислении ингибированных волокон ПЭВП.

Известно [1, 3, 4, 6, 25–27], что расход ингибитора при облучении полимера на воздухе происходит как в радикальных реакциях окисления, так и на прерадикальной стадии радиолитического разложения (антирадикальный эффект).

Как показано на рис. 2, в области малых значений мощности дозы излучения ($P \leq 2$ Гр/с) период (доза) торможения θ_{τ} с ростом P быстро увеличивается, что можно связать, согласно [6, 21, 25] со сравнимой величиной вкладов реакции пероксидных радикалов с ингибитором (р.1) и их рекомбинации (р.2) в суммарном процессе их гибели ((р.1) + (р.2)):



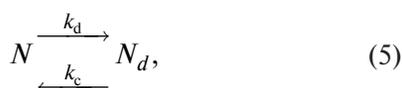
С дальнейшим ростом мощности дозы излучения рост θ_{τ} замедляется, и в интервале 10–15 Гр/с значение θ_{τ} практически не изменяется (табл. 1), что может быть связано согласно [6, 21, 25] с изменением механизма окисления и с расходом существенной доли ингибитора в первичных радиационно-химических процессах. После завершения периода торможения, т.е. израсходования ингибитора (при $\theta > \theta_{\tau}$), окисление протекает как неингибированное [25] и снижение прочности волокна (рис. 1) происходит вследствие разрывов проходных цепей в развившемся процессе окисления. Как видно из рис. 1 (кривые 1–4), остаточная относительная прочность σ_{∞}/σ_0 (плато на кривых σ/σ_0 – доза) постоянна только при малой мощности дозы ($P \leq 0.3$ Гр/с) и составляет 16–18% от σ_0 . С дальнейшим ростом мощности дозы отношение $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$ увеличивается (рис. 1, кривые 5–8) до $\approx 0.43\sigma_0$, что указывает на появление и увеличение влияния сшивания цепей в аморфных прослойках полимера на его остаточную прочность.

Противоположное влияние деструкции и сшивания макромолекул на прочность облученного во-

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности стабилизированных ПЭВП-волокон при радиационно-окислительном старении

P , Гр/с	$\theta_r \times 10^2$, МГр	G_σ , МГр ⁻¹	G_d , МГр ⁻¹	G_c , МГр ⁻¹	К
Область преимущественного протекания деструкции макромолекул, $G_c = 0$, $G_\sigma = G_d$					
0.02	—	40 ± 2	—	—	—
0.05	—	31 ± 1.5	—	—	—
0.16	0.32 ± 0.02	22 ± 1.2	—	—	—
0.30	0.43 ± 0.02	18.8 ± 0.8	—	—	—
Область одновременного протекания деструкции и сшивания макромолекул, $G_\sigma = G_d + G_c$					
2	0.84 ± 0.04	10.6 ± 0.4	10.13 ± 0.35	0.47 ± 0.05	21.5 ± 2
5	1.05 ± 0.05	10.0 ± 0.4	9.21 ± 0.35	0.79 ± 0.05	11 ± 0.7
10	1.4 ± 0.05	9.8 ± 0.5	7.57 ± 0.46	2.23 ± 0.04	3.32 ± 0.7
15	1.65 ± 0.05	7.9 ± 0.5	5.5 ± 0.48	2.40 ± 0.02	2.31 ± 0.04

локна можно представить как результат обратимой реакции первого порядка:



где k_d и k_c константы реакций деструкции и сшивания соответственно, N — текущая концентрация проходных цепей, N_d — концентрация фрагментов, образовавшихся при разрыве первичных проходных цепей и способных при облучении дать сшивку и, соответственно, вторичную держащую проходную цепь. Для упрощения задачи было принято, что вторичные и первичные проходные цепи эквивалентны по своему влиянию на прочность полимера.

Рассмотрим условия, при которых вклад радиационного сшивания в изменение механических свойств облученного ориентированного полимера (волокна, пленки) может стать заметным. Известно, что ориентация полимера, сопровождается разворачиванием (“распряжением”) макромолекул и приводит к обеднению конформационного набора участков цепей в аморфных прослойках. Вследствие этого понижается вероятность диссипации энергии возбуждения по колебательным уровням участка цепи, и, тем самым, повышается вероятность разрыва химических связей в основной цепи полимера [29]. Поэтому соотношение радиационных выходов сшивания G_c и деструкции G_d в ориентированных полимерах, и даже в таком, как преимущественно сшивающийся ПЭ становится заметно меньше 1 [5, 29]. В то же время, фрагменты разорванных проходных макромолекул, обладают существенно большей подвижностью (по сравнению с исходными проходными цепями) и при облучении способны между собой образовывать сшивки и, соответственно, вторичные проходные цепи, как это схематично показано на рис. 3.

Следовательно, одним из условий заметного уровня радиационного сшивания ориентированного полимера является наличие в конформационном наборе исходного полимера определенной концентрации (доли) таких первичных проходных цепей, при разрыве которых образуются фрагменты, способные к сшиванию и, соответственно, образованию вторичных проходных цепей.

Если облучение полимера проводят при постоянном давлении O_2 над образцом (воздух), т.е. в условиях постоянной концентрации растворенного O_2 в полимере, то с ростом мощности дозы (скорости инициирования) может измениться соотношение скоростей реакций (р. 3) и (р. 4) [16, 26]:

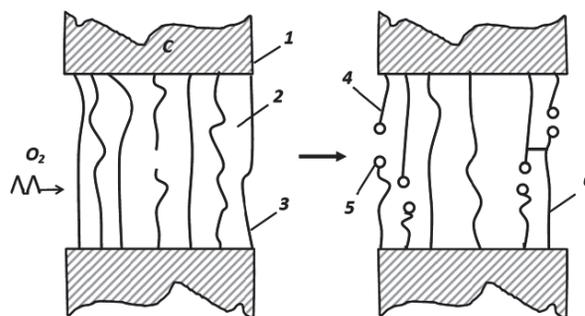
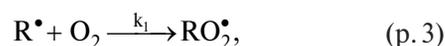


Рис. 3. Структурная схема радиационно-окислительного старения ориентированного аморфно-кристаллического полимера при одновременном протекании деструкции и сшивания проходных макромолекул.

1 — кристаллит, 2 — аморфная внутрифибрилярная прослойка, 3 — проходные цепи, 4 — фрагменты деструктурированных проходных цепей, 5 — кислородсодержащие группы на фрагментах деструктурированных проходных цепей, 6 — вторичные проходные цепи.

При достаточно большой мощности дозы излучения, кислорода растворенного в полимере может стать недостаточно для перевода всех радикалов R^\bullet в RO_2^\bullet и лимитирующей стадией окисления станет реакция (р. 3). В этом микродиффузионном [16, 28] режиме окисления гибель радикалов будет в основном происходить в реакции:



приводящей к сшиванию полимера. Следует отметить, что в микродиффузионном режиме процесс окисления происходит равномерно по объему образца.

Из изложенного следует, что увеличение мощности дозы и связанный с этим переход процесса окисления на воздухе тонких полимерных пленок и волокон в микродиффузионный режим, будет приводить к уменьшению радиационного выхода падения прочности G_σ вследствие увеличения вклада сшивания. Остаточная (условно равновесная) прочность волокон $\sigma_\infty(P)$ (т.е. высота плато на кинетических кривых прочность — доза) при этом будет увеличиваться с ростом P , как это и показано на рис. 1. При дальнейшем увеличении мощности дозы процесс может перейти в макродиффузионный режим, при котором диффузия кислорода в образец будет лимитировать скорость окисления, и процесс окисления будет происходить неравномерно по объему (сечению) образца [1, 8, 30]. При достаточно большой мощности дозы окисление может локализоваться в тонком приповерхностном слое, а в объеме полимера будут протекать реакции радиационного сшивания и деструкции [8, 30–33].

В соответствии со сделанным предположением об обратимой реакции первого порядка воспользуемся известными [34] формулами для описания кинетики этого процесса. Так, для изменения концентрации (доли) проходных цепей в аморфных прослойках и, соответственно, для изменения прочности облученного полимера (с учетом (1) и (2)) получим простые формулы:

$$N - N_\infty = (N_0 - N_\infty)\exp(-k_{ef}t) \quad (t > \tau), \quad (6)$$

$$\sigma - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty)\exp(-k_{ef}t) \quad (t > \tau), \quad (7)$$

где $k_{ef} = k_d + k_c$, N_∞ — равновесная при данной мощности дозы концентрация (доля) проходных цепей, с величиной которой связано постоянное (или близкое к постоянному) значение прочности $\sigma_\infty \approx \alpha N_\infty$; σ и σ_0 текущее и начальное значение прочности волокон, τ — период торможения, т.е. время облучения, соответствующее поглощенной дозе торможения θ_τ .

Следует отметить определенную степень условности использованных здесь и далее в статье определений “равновесная концентрация (доля) проходных цепей N_∞ ” и “равновесное значение прочности $\sigma_\infty(P)$ ”. При дальнейшем (т.е. после выхода на плато $\sigma_\infty(P)$) длительном облучении полимера на воздухе с неизбежностью будут происходить более медленные радиационно-химические превращения возникшей вторичной структуры облученного ориентированного полимера и связанные с этим изменения свойств. Поэтому наблюдаемые в эксперименте эффекты не относятся к случаю истинного химического равновесия, а характеризуют наступление очень медленного (по сравнению с предыдущим) этапа в изменении прочности полимера (волокна), т.е. наступления условного (в масштабе времени эксперимента) равновесия.

Переходя в (7) от времени облучения t к дозе излучения θ и выполнив логарифмирование, получим:

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -k_{ef}t = -G_\sigma \theta = -(G_d + G_c)\theta \quad (\text{при } \theta > \theta_\tau), \quad (8)$$

где $G_\sigma = G_d + G_c$, G_d и G_c — радиационные выходы деструкции и сшивания проходных цепей в прямой и обратной реакциях соответственно. Очевидно, что при низких мощностях дозы, когда отношение σ_∞/σ_0 минимально и практически постоянно (рис. 1) и сшивание отсутствует (т.е. $G_c = 0$), то в выражении (8) $G_\sigma = G_d$.

Представляя экспериментальные данные (рис. 1) в полулогарифмических координатах уравнения (8) можно определить G_σ . Действительно, как видно из рис. 4, снижение прочности облученных волокон

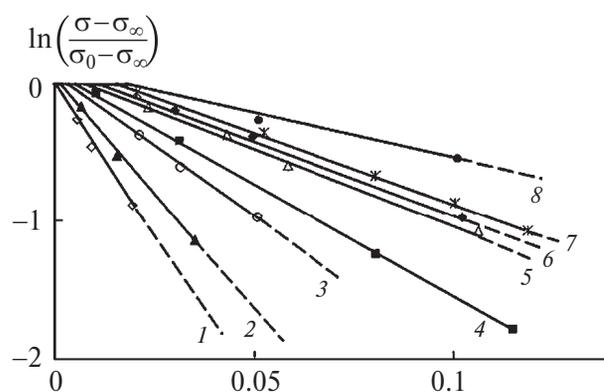


Рис. 4. Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационном окислении волокон ПЭВП. Значения σ_∞ для каждой мощности дозы соответствуют данным рис. 1. Значения мощностей дозы те же, что и на рис. 1.

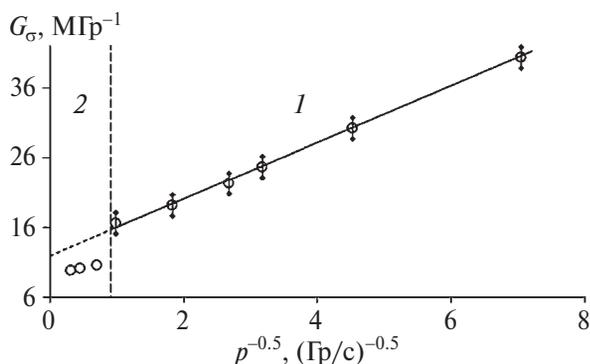


Рис. 5. Зависимость радиационного выхода снижения прочности G_σ полиэтиленовых волокон (ПЭВП) от мощности дозы рентгеновского излучения.

ПЭВП может быть описано линейной зависимостью в координатах уравнения (8).

Из тангенса угла наклона прямых на рис. 4 находили значение G_σ для различных мощностей доз излучения (табл. 1).

Как показано на рис. 5, радиационный выход снижения прочности зависит от мощности дозы в соответствии с уравнением:

$$G_\sigma = A_\sigma \cdot P^{-0.5} + B_\sigma. \quad (9)$$

Выполнение зависимости (9) указывает на то, что разрывы проходных цепей происходят как на стадии продолжения кинетических цепей окисления, так и в актах квадратичного обрыва и инициирования [8, 16, 26].

Как видно из рис. 5, зависимость $G_\sigma - P^{-0.5}$ состоит из двух различных участков. Наличие двух различных участков на этой зависимости связывается так же, как и ранее в [8, 16] с изменением механизма радиационно-окислительной деструкции. При небольших значениях мощности дозы (рис. 5, область 1, $P \leq 1$ Гр/с, т.е., соответственно, при $P^{-0.5} \geq 1$ (Гр/с) $^{-0.5}$) обрыв кинетических цепей протекает при рекомбинации пероксидных радикалов RO_2 и в этой области сшиванием макромолекул можно пренебречь. Значения параметров A_σ и B_σ для ПЭВП-волокон в этом интервале мощностей доз (т.е. в отсутствие сшивания) составили $A_\sigma = 4.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-6}$ (Гр·с) $^{-0.5}$ и $B_\sigma = 11.2 \cdot 10^{-6}$ Гр $^{-1}$.

С увеличением мощности дозы (рис. 5, область 2) процесс окисления переходит в т.н. микродиффузионный режим [16]. В этом случае основная гибель радикалов происходит в основном в процессах взаимодействия алкильных радикалов $R^\cdot + R^\cdot$, приводящих к сшиванию макроцепей, как это было рассмотрено выше (р.5) и ранее в [8, 28]. В области 2 определяемый из эксперимента суммарный радиа-

ционный выход снижения прочности $G_\sigma = G_d + G_c$ как можно видеть из табл. 1, слабо зависит от мощности дозы излучения. Увеличение мощности дозы в 5 раз (от 2 до 10 Гр/с) изменило $G_\sigma \approx$ на 10%, т.е. с учетом точности эксперимента можно принять G_σ практически постоянным. Это указывает на то, что в данном интервале изменения P скорости процессов, влияющих на изменение прочности полимера имеют преимущественно первый порядок по мощности дозы. При дальнейшем увеличении мощности дозы от $P = 10$ Гр/с до максимального использованного в эксперименте $P = 15$ Гр/с (т.е. 1.5 раза) происходит уменьшение G_σ также примерно на 10% (табл. 1), что может указывать на переход к макродиффузионному режиму, т.е. к пространственно неоднородному протеканию радиационно-химических реакций окисления и сшивания в полимерном образце.

Как уже было отмечено выше, экспериментально определяемый из наклонов прямых на рис. 5 радиационный выход G_σ при $P \geq 2$ Гр/с в терминах обратной реакции равен сумме радиационных выходов деструкции G_d и сшивания G_c :

$$G_\sigma = G_d + G_c \quad (\text{при } P \geq 2 \text{ Гр/с}). \quad (10)$$

С учетом известных закономерностей обратимой реакции первого порядка [34] и соотношений (1), (2) и (6) получим для равновесной концентрации (доли) проходных цепей $N_\infty(P)$ и, соответственно, для равновесной прочности полимера $\sigma_\infty(P)$ следующие выражения:

$$N_\infty(P) = \frac{1}{1+K} N_0, \quad (11)$$

$$\sigma_\infty(P) - \sigma_\infty(\text{min}) = \frac{1}{1+K} (\sigma_0 - \sigma_\infty(\text{min})), \quad (12)$$

где $\sigma_\infty(\text{min})$ — минимальное, т.е. в отсутствие сшивания цепей значение остаточной прочности (малые P , самый низкий уровень плато на рис. 1), $\sigma_\infty(P) \sim N_\infty(P)$ — условное равновесное значение прочности полимера при более высокой мощности дозы ($P \geq 2$ Гр/с), когда происходит сшивание, т.е. более высокие плато на кривых прочность—доза (рис. 1, кривые 5–8), $K = G_d/G_c$ константа условного равновесия.

Преобразуя выражение (12) к виду:

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty(\text{min})}{\sigma_\infty(P) - \sigma_\infty(\text{min})} - 1 \quad (13)$$

и используя полученные в эксперименте значения σ_0 , $\sigma_\infty(P)$ и $\sigma_\infty(\text{min})$ в соответствии с (12) были рассчитаны значения K для различных мощностей доз

излучения (табл. 1). Далее, исходя из экспериментальных значений радиационного выхода снижения прочности $G_{\sigma} = G_d + G_c$ и рассчитанных значений константы $K = G_d/G_c$ по известному [34] соотношению для обратимой реакции (14):

$$G_c = \frac{G_d + G_c}{1 + K} = \frac{G_{\sigma}}{1 + K} \quad (14)$$

было найдено отдельно значение G_c и далее, с учетом выражения (10) значение G_d (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для ориентированного полиэтилена в изученном интервале мощностей поглощенных доз $G_d > G_c$, что согласуется с литературными данными [29, 35, 36].

Радиационный выход G_d снижения прочности полимера, связанный с деструкцией проходных макромолекул уменьшается с ростом мощности дозы (табл. 1). Это связывается с тем, что при увеличении мощности дозы (скорости инициирования) уменьшается вклад окислительной деструкции (уменьшается длина кинетических цепей) в снижение прочности и начинает преобладать деструкция проходных макромолекул в ориентированном ПЭ вследствие первичных радиационно-химических процессов [32].

Радиационный выход сшивания макромолекул G_c , характеризующий эффективность образования вторичных проходных цепей, с ростом мощности дозы увеличивается (табл. 1), что также связывается с уменьшением влияния кислорода на этот процесс. Практически постоянное значение G_c интервале $15 \leq P \leq 10$ Гр/с может косвенно указывать на почти полное устранение влияния O_2 на образование вторичных проходных цепей.

Снижение константы условного равновесия деструкция–сшивание $K = G_d/G_c$ (табл. 1) с ростом мощности дозы обусловлено одновременным снижением G_d и увеличением G_c . Поскольку для ориентированного полимера G_d всегда больше чем G_c , т.е. $K > 1$, то значение $K = 1$ можно рассматривать как некоторое условное предельное значение, при котором равны радиационные выходы (соответственно и скорости) деструкции и сшивания проходных макромолекул. Принимая в выражении (12) предельное значение $K = 1$, можно оценить предельное значения $\sigma_{\infty}(P)$ для ориентированного полиэтилена, которое составило $\approx 0,6\sigma_0$ что несколько выше максимального значения, достигнутого в эксперименте $\approx 0,43\sigma_0$.

Таким образом, предложенная структурно-кинетическая модель деградации механических свойств волокон ПЭВП учитывает взаимосвязь кинетики

радиационно-окислительных превращений и с особенностями структуры ориентированного полимера, хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. В сб.: Радиационная химия полимеров. Под ред. В.А. Каргина. М.: Наука. 1973. С. 186–291.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. М. Доула, пер. с англ. под ред. Э.Э. Финкеля. М., Атомиздат, 1978. 325 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
4. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
5. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 150 с.
6. Далинкевич А.А. Успехи в области физико-химии полимеров. М.: Химия, 2004. С. 475–501.
7. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Shlyapnikov Yu.A. // Polymer Degradation and Stability. 1993. V. 40. P. 117–119.
8. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников В.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219–224.
9. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312–317.
10. Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2020.
11. Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273–282.
12. Decker C., Mayo F.R. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2847.
13. Giberson R.C. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 2. P. 463.
14. Рапопорт Н.Я., Гониашвили А.Ш., Акутин М.С., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. 1977. Т. 19. А. № 10. С. 2211–2216.
15. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35А. № 7. С. 830–837.
16. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Фомин Л.В., Ненашева Т.А. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 57. № 23. С. 211–217.
17. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия. 1987. С. 168–197.
18. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А. № 11. С. 1868–1873.

19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 197–220.
20. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 250 с.
21. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39А. № 2. С. 222–230.
22. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
23. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
24. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1972. 190 с.
25. Замиратов В.С., Кирюшкин С.Г., Пискарев И.М., Китина И.Г., Скубин В.К., Харитонова Г.С. // Высокомолек. соед. 1990. Т(А). 32. № 9. С. 1917–1922.
26. Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1981. Т(А). 23. № 3. С. 554–558.
27. Романцев М.Ф., Ларин В.А. Радиационное окисление органических веществ. М.: Атомиздат, 1972. 157 с.
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. М.: Наука. С. 167–199.
29. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. № 9. С. 661–664.
30. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 325 с.
31. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40. А408 8. С. 1294–1303.
32. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33. Б. № 12. С. 883–893.
33. Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпунин О.Н. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29 А. № 7. С. 1347–1352.
34. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 143–147.
35. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. А. № 6. С. 1202–1208.
36. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33 А. № 9. С. 687–693.

KINETICS OF RADIATION-OXIDATIVE AGING OF HDPE FIBERS WITH SIMULTANEOUS DESTRUCTION AND MACROMOLECULES CROSSLINKING

Dalinkevich A. A.^{1,3*}, Piskakev I. M.², Fomin L. V.³, Nenasheva T. A.^{1}**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow Russian Federation*

²*Research Institute of Nuclear Physics. D.V. Skobeltsyn, Lomonosov Moscow State University*

³*Research Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University*

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

** *E-mail: tnenasheva@inbox.ru*

The kinetics of strength reduction of high-density polyethylene fibers upon irradiation of air with X-rays in the range of absorbed dose rates of 0.02–15 Gy/s has been studied. It is shown that the decrease in the strength of irradiated polyethylene fibers occurs up to a certain limiting value, which depends on the dose rate and can be described by the laws of the kinetics of a reversible pseudo-first-order reaction.

The proposed structural-kinetic model of radiation-oxidative aging of fibers takes into account the opposite effect of degradation and cross-linking of passing macromolecules on the strength of an oriented polymer (fiber), the relationship between the kinetics of radiation-oxidative transformations, and structural features of an oriented polymer. The model is in good agreement with the experiment and makes it possible to describe the change in the strength of the oriented polymer during the simultaneous occurrence of the processes of radiation-oxidative degradation and cross-linking of chains.

Keywords: oriented polyethylene, fiber, radiation oxidation and crosslinking, strength.

УДК 537.635:541.67:543.429.22

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КОНФОРМАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИТИОФЕНА НА ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. И. Криничный^{а*}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ МХ РАН)
Проспект академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Из сопоставления данных, теоретически полученных с использованием методов теории функционала плотности (ТФП) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с экспериментальными результатами установлены корреляции электронных и магнитно-резонансных параметров спиновых носителей заряда в олигомерах политиофена с разной степенью их полимеризации и конформации.

Ключевые слова: полярон, политиофен, катион-радикал, олигомер, теория функционала плотности (ТФП), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), сверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0023119324010145 EDN: JPBVKT

ВВЕДЕНИЕ

Органические сопряженные полимеры с протяженной π - π -структурой синтезируются и исследуются во многих мировых научных центрах вследствие перспективности их использования в качестве активных матриц эффективных и экологически чистых электронных, фотонных и спинтронных устройств нового поколения с уникальными электронными свойствами, такими как преобразователи и аккумуляторы солнечной энергии, элементы нелинейной оптики, полосовые фильтры, флуоресцентные зонды и датчики [1–3]. В качестве полимерной матрицы таких систем часто используются производные политиофена (ПТ), региорегулярный поли(3-алкилтиофен) (ПЗАТ) с различными боковыми алкильными заместителями, например, поли(3-гексилтиофен) (РЗГТ), поли(3-октилтиофен) (ПЗОТ) и поли(3-додецилтиофен) (ПЗДДТ). Указанные донорно-акцепторные соединения являются также оптимальными модельными системами для установления общих закономерностей спин-зависимых процессов инициирования, разделения и рекомбинации заряда во многих органических полимерных устройствах.

Для исследования таких соединений могут быть использованы различные методы. Например, детальная информация о возбужденных состояниях (экситонах) может быть получена методом поляри-

зационного оптического дихроизма, в то время как спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения оказывается полезной для анализа некоторых анизотропных взаимодействий, реализующихся в указанных соединениях. Перенос энергии в органических полимерных системах осуществляется топологическими искажениями, парамагнитными поляронами и/или диамагнитными биполяронами, несущими одиночный и двойной заряды соответственно [4]. Пары поляронов в ПТ хорошо разделены катион-радикалами. Обнаружена частичная локализация биполяронов на цепи ПТ [5], аналогичный захват носителей заряда зарегистрирован также в других квази-одномерных (Q1D) сопряженных системах [6]. Ширина поляронов и биполяронов в сопряженных полимерах обычно составляет 3–5 и 5–5.5 полимерных звеньев соответственно [7–9].

Большинство процессов, протекающих в таких системах, зависят от числа, релаксации и динамики указанных носителей заряда. Это ожидаемо предопределило широкое использование прямого метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения подробных параметров спинового гамма-поляронов ион-радикалов и триплетных состояний, соответственно, при их легировании или фотовозбуждении. Метод позволяет также получить более точную информацию об особенностях

электрон-электронных, электрон-ядерных и электрон-фононных взаимодействий, релаксационных свойствах, а также распределении спиновой и электронной плотности в этих квазичастицах. Несмотря на проведение многочисленных исследований, до настоящего времени, однако, не удалось получить однозначную информацию о природе возбужденных состояний, а также о механизмах спин-спиновых взаимодействий и электронной релаксации. В основном это связано с различными методами синтеза полимеров, их стабильностью, а также особенностям экспериментальных методов их исследования. Одной из принципиальных особенностей ароматических сопряженных полимеров является возможность вращения их звеньев вокруг своей главной x -оси, что обуславливает образование торсионного/диэдрального угла между их плоскостями, составляющего около 150° для ПТ [10]. Это затрудняет перенос заряда вдоль указанной оси. При анализе полученных результатов необходимо также учитывать возможность образования в полимерной матрице энергетически глубоких спиновых ловушек, а также их пространственное распределение. Это вызывает необходимость исследования сопряженных олигомеров при сочетании различных экспериментальных и теоретических подходов. Ранее была продемонстрирована возможность пространственной ориентации вытянутого сопряженного олигомера путем его встраивания в жидкокристаллическую матрицу [11]. Это открывает возможность последующего детального изучения структурных и электронных свойств олигомеров и соответствующих полимеров. Так, исследования ориентированных тонких пленок олиготиофенов с разной длиной цепи показали, что основной π - π^* -переход направлен параллельно главной молекулярной x -оси.

Квантово-химические расчеты структурных и энергетических свойств различных олигомеров производились в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП) [12]. Величина запрещенной зоны нейтрального ПТ, E_g , была определена в рамках формализма ТФП как разность энергий его высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО/НОМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО/LUMO), $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$, оказавшаяся равной 2.20 эВ [13]. Было обнаружено существенное уменьшение этого параметра при переходе его ароматического изомера к хиноидному. Наиболее гибким и в то же время достаточно эффективным и простым программным пакетом для квантово-химических расчетов спектроскопических свойств атомарных и молекулярных систем с открытой оболочкой оказался *Ogca* [14] с широким набором раз-

личных квантово-химических подходов, включая ТФП формализм, а также прямым расчетом основных магнитно-резонансных параметров спиновых носителей заряда [15, 16]. Экспериментальное и теоретическое исследование донорно-акцепторной системы на основе ПЗДТ методами ЭПР и ТФП позволило нам установить корреляцию ее фотовольтаической эффективности и ширины запрещенной зоны вводимых в нее низкомолекулярных ароматических добавок [17]. Образование спиновых и бесспиновых носителей заряда зависит от степени окисления. Эти носители заряда играют важную роль не только в органических сопряженных полимерах, но и в других материалах. Неорганические полупроводники, такие как GaAs, являются хорошо известными примерами [18]. Недавно было продемонстрировано образование этих носителей заряда также и в таких перовскитах, как ABO_3 [19].

В данной работе проведено детальное сравнительное ТФП и ЭПР исследование спин-зависимых молекулярных, структурных и магнитно-резонансных параметров олигомеров политиофена с поляронными носителями заряда с последующим соотношением их с таковыми, экспериментально полученными для различных квази-одномерных (Q1D) органических полупроводников. Для изолированной цепочки ПА обнаружено хорошее согласие указанных параметров с экспериментом.

МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Структурные и энергетические ТФП расчеты олигомеров политиофена

Энергетические уровни высшей занятой (ВЗМО/НОМО) и низшей свободной (НСМО/LUMO) граничных молекулярных орбиталей, $E_{\text{НОМО}}$ и E_{LUMO} соответственно, а также ширина запрещенной зоны, $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}$ олигомеров политиофена с ароматической и хиноидной конформацией, разным числом мономеров в отсутствии и присутствии поляронов со спином $S = 1/2$ и положительным элементарным зарядом $+e$ были рассчитаны в приближении теории функционала плотности (ТФП/DFT) в среде программного продукта *Ogca v5.0.4* [14] с функционалом *B3LYP*. Расчеты проводились после предварительной оптимизации геометрии олигомеров при использовании программного интерфейса параллельной передачи данных (ППД)/Message Passing Interface (MPI) в многоядерном процессоре. Населенность электронных спинов и плотность заряда в исследуемых соединениях были получены в приближении формализма Малликена/Mulliken [20]. Анизотропные константы спин-спинового

сверхтонкого взаимодействия (СТВ/НFC) и Ланде/Landé g -фактора были определены с использованием модуля EPRNMR с базисным набором EPRII для ядер от ^1H до ^{12}C . Для учета атомов ^{32}S был использован дополнительный базисный набор TZVPP. Для проверки влияния базисного набора на рассчитанные параметры ЭПР были выполнены дополнительные одноточечные расчеты с использованием базового набора def2-TZVPP для всех атомов, которые показали незначительные различия в вычислении указанных магнитно-резонансных параметров. Поэтому все расчетные, приведенные здесь параметры были получены с базисными наборами EPRII и TZVPP для всех атомов олигомеров, включая атомы боковых заместителей с учетом всех возможных конформеров молекулярной структуры. Поскольку существенного влияния на оптимизируемые геометрию и параметры магнитного резонанса обнаружено не было, все дальнейшие расчеты проводились в предположении вакуума. Визуализация зонных структур и орбитальных конфигураций выполнена с использованием программ Avogadro v.1.2.0 [21].

ТФП расчет ЭПР спектров полярных носителей заряда в ПТ олигомерах

Константы сверхтонкого взаимодействия и главные значения g -тензора исследуемых олигомеров, полученные в среде программного пакета Orca, были использованы для теоретического моделирования и визуализации их спектров ЭПР высокого разрешения D-диапазона ($\nu_e = 140$ ГГц, $B_0 = 4996$ мТл) с использованием программного обеспечения

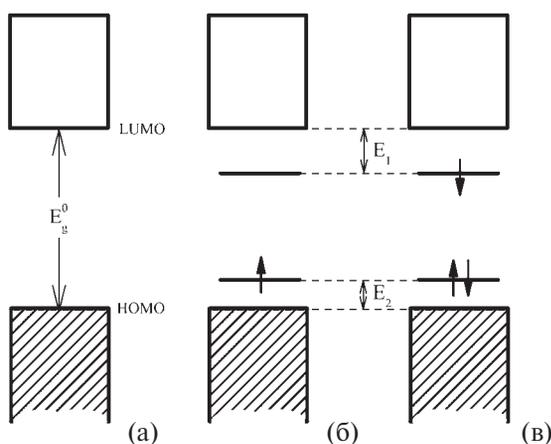


Рис. 1. Эволюция исходной зонной структуры нейтрального политиофена (а) при покидании его цепи элементарного заряда $|e|$, сопровождающемся образованием на ней поляронов $\text{P}^{+•}$ (б) или $\text{P}^{-•}$ (в) с соответствующими энергетическими уровнями E_i в запрещенной зоне.

EasySpin v.5.2 [22]. При моделировании спектров учитывалось их дополнительное анизотропное поле-зависимое уширение за счет неразрешенного сверхтонкого расщепления, характеризующееся тензором (B -strain) [0.039 0.150 0.263] МГц, а также распределения анизотропных параметров спинового гамильтониана, описывающегося тензором (g -strain) [0.0005 0.0004 0.0005]. Рассчитанные спектры ЭПР сравнивались с таковыми, полученными экспериментально в миллиметровых диапазонах длин волн ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет молекулярной и зонной структуры ПА олигомеров

Перенос заряда в донорно-акцепторных элементах осуществляется между энергетическими уровнями наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО/НОМО) и наименьшей незанятой молекулярной орбитали (НСМО/ЛUMO). На рис. 1а представлена зонная диаграмма нейтрального ПТ с молекулярными энергиями ВЗМО и НСМО, а также запрещенной зоной, обозначенной как E_g^0 . Заметим, что π -атомные орбитали серы, как и в случае атомов азота полипиррола [13], не должны привносить соответствующего вклада в НОМО/ВЗМО энергетический уровень ПТ. При межмолекулярном переносе электрона, например, в фотовольтаической ячейке в процессе ее освещения, на цепи последней образуется полярон, несущий спин $S = 1/2$ и заряд $+e$. Этот процесс сопровождается возникновением в запрещенной зоне полимерной матрицы дополнительных энергетических уровней E_1 под уровнем НСМО и E_2 над уровнем ВЗМО (рис. 2б). В случае же поступления дополнительного электрона на полимерную цепь на последней также образуется полярон с противоположной ориентацией относительно внешнего магнитного поля и соответствующими энергетическими подуровнями (рис. 1в). Эти параметры, теоретически рассчитанные в рамках приближения ограниченного Хартри–Фока (ОХФ), составили $E_g^0, E_1, E_2 = 2.20, 0.71, 0.61$ эВ [13]. Расстояние между указанными подуровнями зависит от напряженности внешнего магнитного поля B_0 ,

$$\Delta E_{12} = E_g^0 - E_1 - E_2 = 2\mu_B B_0 = \gamma_e \hbar B_0, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, γ_e — гиромагнитное отношение для электрона и $\hbar = h/2\pi$ постоянная Планка. Эта величина, рассчитанная в случае ЭПР исследований в 3-см и 2-мм диапазонах с использованием полей 3350 и 4887 мТл составляет 0.039 и 0.574 мэВ соответственно.

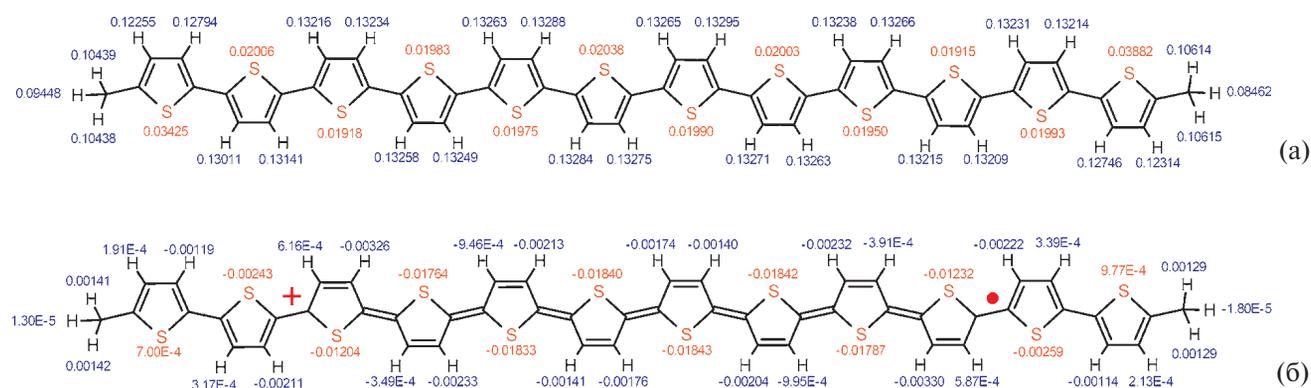


Рис. 2. Относительные плотности заряда (а) и электронного спина (б) на атомах водорода и серы в оптимизированных в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП) нейтральном (а) и окисленном (б) 12-мерных олигомерах политиофена (ПТ), рассчитанные по методу Малликена в среде пакета *Огса* с использованием функционала *V3LYP* совместно с модулем *EPRNMR*, а также базовыми комплектами *EPRII* для атомов ^1H и ^{12}C и *TZVPP* для ^{32}S . На (б) изображен восьмизвенный полярон с хиноидной/транс-конформацией, несущий спин $S=1/2$ и элементарный положительный заряд $+e$. Суммы обеих плотностей на всех атомах (включая также не приведенную здесь ^{12}C равны нулю (а) и единице (б).

Распределение спиновой и зарядовой плотностей в олигомерах ПТ

На рис. 2 приведены структуры ТФП оптимизированные 12-мерных олигомеров ПТ с ароматической и хиноидной конформацией. Относительные значения плотности положительного заряда, а также заселенности электронного спина $S=1/2$, рассчитанные в приближении Малликена/Mulliken [20], приведены у соответствующих атомов ^1H и ^{32}S этих соединений на *a* и *b* соответственно. Из приведенных данных следует равномерное распределение потенциального заряда на протонах нейтрального и атомах серы олигомера ПА за исключением этих атомов концевых мономеров (см. рис. 2а). Необходимо отметить существенно бóльшую, примерно в 6–7 раз, зарядовую плотность на атомах водорода по сравнению с таковой на атомах серы. При стабилизации на цепи ПТ полярона с хиноидной конформацией вследствие какого-либо воздействия эта картина существенно изменяется. Этот процесс сопровождается потерей полимерной системой элементарного заряда, а также возникновением спина в пределах полярона (рис. 2б). Кроме этого, происходит изменение угла центрального мономера от 93.86° в $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ до 93.76° в $=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{}$, а также уменьшение диэдрального/торсионного угла $\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{S}$. Важно отметить приблизительное равенство в пределах полярона спиновой плотности на атомах серы, более чем на порядок отличное от таковой на ядрах водорода. Более подробная картина изменения электронной и спиновой популяций на каждом атоме указанных 12-мерных конформеров ПТ продемонстрирована на рис. 3, на котором каждая точка относится к соответствующему атому

водорода, серы и углерода, составляющих указанные соединения. Представленные данные свидетельствуют о равномерном распределении заряда на большинстве атомов ПТ. С другой стороны, характер распределения спиновой плотности со всей очевидностью указывает на присутствие в центре полимерной цепи полярона с характерной протяженностью около семи мономеров (рис. 3в, е, и). Этот параметр близок к таковому, полученному экспериментально при исследовании этого полимера методом ЭПР [8] и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) / *Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR)* [23]. Таким образом, предложенная процедура предоставляет возможность точного контроля структурных, конформационных и магнитно-резонансных параметров каждого атома изученных и других систем на основе органических сопряженных полимеров.

Расчет энергетических/band параметров ПА олигомеров

Энергетические параметры, ВЗМО, НСМО и E_g , рассчитанные для нейтральных и окисленных олигомеров политиофена с разным числом мономеров N в случае ориентации спина полярона по направлению и против направления внешнего магнитного поля приведены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны, определенная для этих соединений, приведена на рис. 4. Как и следовало ожидать, ширина запрещенной зоны соединений в большой степени определяется числом мономеров N , а также ориентацией спина инициированного в них полярона. В первом приближении эти зависимости могут быть описаны следующим экспоненциальным законом:

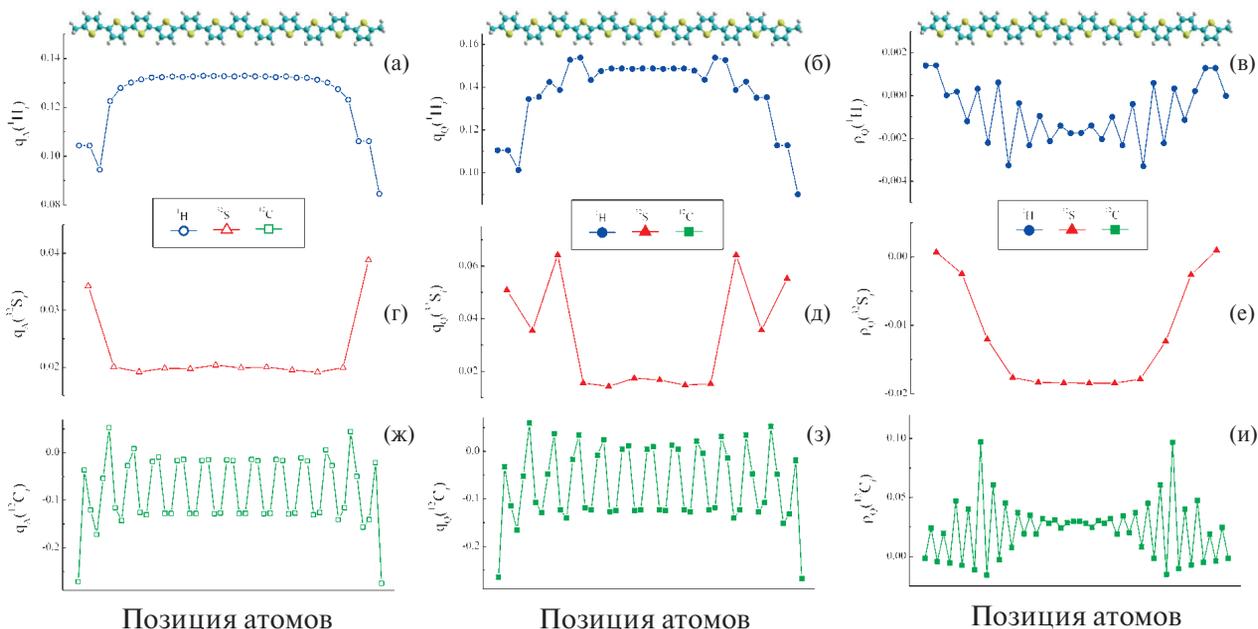


Рис. 3. Изменение зарядовой (а, б, г, д, ж, з) и спиновой (в, е, и) плотностях на ядрах водорода (окружности), серы (треугольники) и углерода (квадраты) вдоль главной x -оси нейтрального (незаполненные точки) и окисленного (заполненные точки) в пределах 12-мерного олигомера политиофена (схематически приведенного вверху), оптимизированного в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП), рассчитанные по методу Малликена в среде программы Огса.

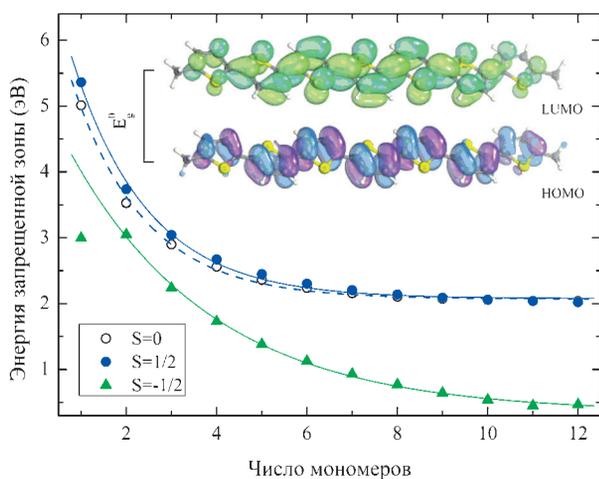


Рис. 4. Изменение ширины запрещенной зоны от размерности политиофеновых олигомеров, оптимизированных в рамках формализма/теории функционала плотности (ТФП), определенной в виде разности $E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ соответствующих энергетических уровней ВЗМО и НСМО, рассчитанных в приближении Малликена в среде пакета Огса. В верхней части приведены графики изоповерхностей указанных энергетических уровней, рассчитанные для 7-мерного олигомера политиофена. Верхней сплошной, пунктирной и нижней сплошной линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с коэффициентами $a_0 = 2.078$ эВ, $b = 5.89$ эВ, $c = 1.67$, $a_0 = 2.070$ эВ, $b = 5.45$ эВ, $c = 1.59$ и $a_0 = 3.153$ эВ, $b = 5.03$ эВ, $c = 3.15$ соответственно.

$$a = a_0 + b \exp(-N/c), \quad (2)$$

где a_0 — минимальное значение искомого параметра при бесконечной длине полимера, т.е. в пределе $N \rightarrow \infty$, b и c — коэффициенты. Необходимо отметить возможность применения для этой цели также и других законов, позволяющих определять искомую величину a_0 в пределе $N \rightarrow \infty$. Из приведенных данных видно, что верхняя сплошная, пунктирная и нижняя сплошная линии действительно хорошо описываются уравнением (2) с $a_0 = 2.078$ эВ, $b = 5.89$ эВ, $c = 1.67$, $a_0 = 2.070$ эВ, $b = 5.45$ эВ, $c = 1.59$ и $a_0 = 3.153$ эВ, $b = 5.03$ эВ, $c = 3.15$ соответственно. Такая процедура позволяет определить соответствующие величины запрещенной зоны ($E_g \equiv a_0$) этих и других полимерных систем указанных соединений. Полученные величины оказались близкими к таковым, рассчитанным для ПТ (2.20 эВ) [13] и полученным экспериментально 1.90 эВ [24], 1.92 эВ [25] и 2.07 эВ [26] для региорегулярного ПЗГТ, а также 1.92 и 1.93 эВ для региорегулярных ПЗОТ и ПЗДДТ соответственно [25].

ТФП расчет параметров спинового гамильтониана олигомеров ПА

Использованный в работе аналитический аппарат позволил также рассчитать основные параметры спинового гамильтониана, константу СТВ/НФС, а

Таблица 1. Параметры ВЗМО, НСМО и E_g (все в эВ) для нейтральных и окисленных олигомеров поли-тиофена с разным числом мономеров N рассчитанные в среде пакета Orca с использованием функционала V3LYP совместно с модулем EPRnmr, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^1H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S

N	ВЗМО ^{a)}	НСМО ^{a)}		ВЗМО ^{b)}	НСМО ^{b)}		ВЗМО ^{c)}	НСМО ^{c)}	
1	-5.513	-0.501	5.012	-11.923	-6.562	5.362	-12.206	-6.288	5.918
2	-4.951	-1.423	3.528	-9.873	-6.136	3.737	-11.223	-8.172	3.051
3	-4.749	-1.851	2.898	-8.870	-5.828	3.042	-9.732	-7.495	2.237
4	-4.655	-2.094	2.561	-8.246	-5.576	2.670	-8.797	-7.070	1.727
5	-4.608	-2.247	2.361	-7.814	-5.367	2.447	-8.159	-6.778	1.381
6	-4.586	-2.349	2.237	-7.494	-5.192	2.302	-7.692	-6.566	1.126
7	-4.577	-2.420	2.157	-7.246	-5.043	2.204	-7.336	-6.406	0.930
8	-4.576	-2.470	2.106	-7.047	-4.911	2.136	-7.053	-6.281	0.772
9	-4.581	-2.507	2.074	-6.882	-4.792	2.090	-6.824	-6.180	0.644
10	-4.588	-2.534	2.054	-6.741	-4.683	2.059	-6.634	-6.096	0.538
11	-4.597	-2.554	2.043	-6.621	-4.582	2.039	-6.476	-6.025	0.451
12	-4.606	-2.569	2.037	-6.582	-4.561	2.021	-6.381	-5.975	0.406

^{a)} Нейтральный полимер с ароматической конформацией, ^{b)} полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом +1 и спином $S=+1/2$, ^{c)} полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом +1 и спином $S=-1/2$.

Таблица 2. Главные значения тензоров сверхтонкого взаимодействия атомов ^1H , A_i (в МГц), g -фактора Ланде взаимодействия спинов поляронов с внешним магнитным полем, а также их усредненные/изотропные значения, A_{iso} и g_{iso} , соответственно, рассчитанные для окисленных олигомеров поли-тиофена с разным числом мономеров N в среде пакета Orca с использованием функционала V3LYP совместно с модулем EPRNMR, а также базовыми комплектами EPRII для атомов ^1H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S *

N	A_x	A_y	A_z	A_{iso}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g_{iso}
1	34.826	32.965	37.999	35.263	2.001279	2.002066	2.002730	2.002025
2	14.877	12.252	14.206	13.778	2.003815	2.002006	2.000769	2.002197
3	7.172	5.460	6.109	6.247	2.002979	2.002012	2.001398	2.002130
4	4.219	2.028	2.521	2.923	2.003111	2.002021	2.001000	2.002044
5	2.632	0.491	0.562	1.228	2.002906	2.002014	2.000970	2.001963
6	1.704	-0.328	-0.478	0.299	2.002944	2.002007	2.000741	2.001898
7	1.168	-0.743	-1.021	-0.199	2.002857	2.001999	2.000651	2.001836
8	0.819	-0.968	-1.313	-0.487	2.002867	2.001993	2.000528	2.001796
9	0.590	-1.081	-1.451	-0.647	2.002835	2.001975	2.000488	2.001766
10	0.431	-1.133	-1.505	-0.736	2.002854	2.001930	2.000443	2.001742
11	0.332	-1.134	-1.502	-0.768	2.002835	2.001933	2.000443	2.001736
12	0.270	-1.178	-1.524	-0.811	2.00283	2.00191	2.00043	2.001723

* Главные значения A - и g -тензоров могут не совпадать.

также g -фактор Ланде/Landé, характеризующие спиновое состояние и взаимодействие поляронов в исследуемом катион-радикальном олигомере поли-тиофена. На рис. 5 приведены зависимости усредненных/изотропных параметров A_{iso} и g_{iso} изученных олигомеров ПТ разной протяженности. Приведенные данные также свидетельствуют о зависимости

указанных констант спинового гамильтониана от числа мономеров N . Указанные зависимости также могут быть аппроксимированы уравнением (2). Действительно, рис. 5 демонстрирует экспоненциальную зависимость указанных параметров от числа мономерных циклов с $a_0=0.47$ МГц, $b=83.62$ МГц, $c=1.17$ и $a_0=2.00162$, $b=8.71 \cdot 10^{-4}$, $c=5.31$ соответ-

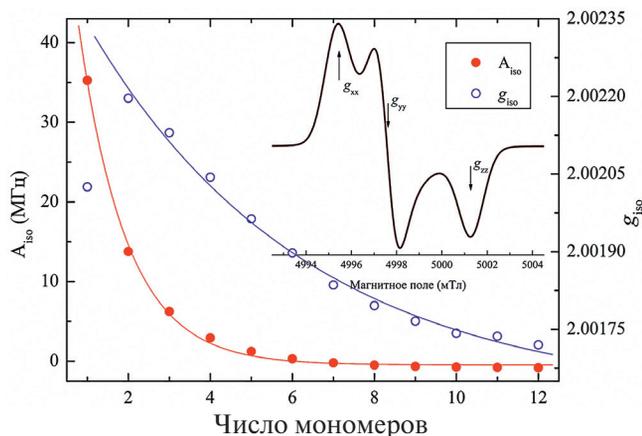


Рис. 5. Зависимость изотропных констант спин-спинового сверхтонкого взаимодействия, A_{iso} , и g -фактора, g_{iso} , поляронов со спином $S = 1/2$ и элементарным положительным зарядом $+e$, от длины цепи политиофенового олигомера, рассчитанные в среде пакета Огса с использованием функционала V3LYP совместно с модулем EPRNMR, а также базовыми комплектами EPRII для атомов 1H и ^{12}C и TZVPP для ^{32}S . На вставке приведен спектр ЭПР 2-мм диапазона, рассчитанный для 12-мерного олигоотиофена с использованием программы EasySpin и соответствующих данных, приведенных в табл. 2. Нижняя и верхняя зависимости рассчитаны из уравнения (1) с $a_0 = 0.47$ МГц, $b = 83.62$ МГц, $c = 1.17$ и $a_0 = 2.00162$, $b = 8.71 \cdot 10^{-4}$, $c = 5.31$.

ственно. Как и в случае энергетических параметров, анизотропные константа СТВ и g -фактор изученных олигомеров ПТ, полученные в пределе $N \rightarrow \infty$, были использованы при вычислении спектра ЭПР высокого разрешения D-диапазона ($\nu_e = 140$ ГГц, $B_0 = 4996$ мТл) этого соединения с использованием программного пакета EasySpin. Этот спектр, рассчитанный с $A_{iso} = 0.47$ МГц и $g_{iso} = 2.00162$ приведен на вкладке рис. 5. Полученные магнитно-резонансные параметры оказались близки к таковым, определенным экспериментально для исходного и модифицированного ПТ [16, 27–29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные на примере политиофена результаты позволяют сделать вывод, что увеличение планарности полимерного остова этого полупроводника, других полимерных систем приводит к сужению запрещенной зоны полимера при переходе его конформации от ароматической к хиноидной, расширяя таким образом пространственную протяженность поляронов и спиновую делокализацию. Уменьшение диэдрального/торсионного угла сближает плоскостные макромолекулы, усиливает сверхтонкое взаимодействие их спиновых носителей заряда со своим

микроокружением, инициирует большую делокализацию поляронов и, таким образом, ускоряет перенос заряда между полимерными цепями полимерной системы пониженной размерности. Это открывает новые горизонты управляемой функциональности полимерных молекулярных устройств со спин-зависимыми электронными свойствами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № АААА-А19-119032690060-9 / FFSG-2024-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu W., ed.* Organic Optoelectronics. 2013, Wiley-VCH Verlag Weinheim. 507.
2. *Petty M.C.* Organic and Molecular Electronics: From Principles to Practice. 2nd: Wiley-Blackwell, 2018. 512 p.
3. *Khalifeh S.* Polymers in Organic Electronics. Polymer Selection for Electronic, Mechatronic, and Optoelectronic Systems. 1st – Toronto: ChemTec Publishing, 2020. 616 p.
4. Chatterjee A., Mukhopadhyay S., eds. Polarons and Bipolarons: An Introduction. Chapman & Hall Pure and Applied Mathematics. 2018. CRC Press: Boca Raton. 475.
5. *Zade S.S., Bendikov M.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. № 32. pp. 15839–15846.
6. *Brazovskii S.A., Matveenko S.I.* // J. Exper. Theor. Phys. 1992. V. 102. № 1. pp. 146–162.
7. *Elsenbaumer R.L., Shacklette L.W.* Phenylene-Based conducting polymers // Handbook of Conducting Polymers. V. 1. Scotheim T.E. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. pp. 213–263.
8. *Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B.* // Electronic Properties of Conjugated Polymers V. 76. Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987. pp. 270–276.
9. *Westerling M., Osterbacka R., Stubb H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165220.
10. *Millefiori S., Alparone A., Millefiori A.* // J. Heterocycl. Chem. 2000. V. 37. pp. 847–853.
11. *Saricifci N.S.* // Synth. Met. 1996. V. 80. № 2. pp. 137–141.
12. *Kohn W.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. № 5. pp. 1253–1266.
13. *Brédas J.L., Themans B., Fripiat J.G., Andre J.M., Chance R.R.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. pp. 6761–6773.
14. *Neeze F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. pp. 73–78.
15. *Niklas J., Mardis K.L., Banks B.P., Grooms G.M., Sperlich A., Dyakonov V., Beauprè S., Leclerc M., Xu T.,*

- Yue L., Poluektov O.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 24. pp. 9562–9574.
16. *Van Landeghem M., Maes W., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // J. Magn. Reson. 2018. V. 288. p. 1–10.
17. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 9. P. 4495–4507.
18. *Alexandrov A.S.* Polarons in Advanced Materials. 2007. P. 672.
19. *Eglitis R.I.* // Int. J. Mod Phys B. 2014. V. 28. № 17. P. 1430009.
20. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 23. № 12. P. 2343–2346.
21. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* // Journal of Cheminformatics. 2012. V. 4. № 1. P. 17.
22. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. pp. 42–55.
23. *Kuroda S., Marumoto K., Sakanaka T., Takeuchi N., Shimoi Y., Abe S., Kokubo H., Yamamoto T.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. № 4–6. pp. 273–277.
24. *Kim D.H., Park Y.D., Jang Y.S., Yang H.C., Kim Y.H., Han J.I., Moon D.G., Park S.J., Chang T.Y., Chang C.W., Joo M.K., Ryu C.Y., Cho K.W.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 1. pp. 77–82.
25. *Sensfuss S., Al-Ibrahim M.* Optoelectronic properties of conjugated polymer/fullerene binary pairs with variety of LUMO level differences // Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) Sun S.S., Sariciftci N.S. – Boca Raton: CRC Press, 2005. pp. 529–557.
26. *Enengl C., Enengl S., Pluczyk S., Havlicek M., Lapkowski M., Neugebauer H., Ehrenfreund E.* // ChemPhysChem. 2016. V. 17. № 23. pp. 3836–3844.
27. *Bernier P.* The magnetic properties of conjugated polymers: ESR studies of undoped and doped systems // Handbook of Conducting Polymers V. 2. Scotheim T.E. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. pp. 1099–1125.
28. *Aguirre A., Gast P., Orlinskii S., Akimoto I., Groenen E.J.J., El Mkami H., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 47. pp. 7129–7138.
29. *Konkin A., Ritter U., Scharff P., Roth H.-K., Aganov A., Sariciftci N.S., Egbe D.A.M.* // Synth. Met. 2010. V. 160. № 5–6. pp. 485–489.