

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 5

Сентябрь–Октябрь 2024



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 5, 2024 г.

ФОТОНИКА

- Анализ флуоресценции белка и аминокислот как метод оценки эффективности бактерицидного действия..... 347
И. М. Пискарев
- Исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций, допированных куркуминоидами дифторида бора..... 354
А. И. Щёлоков, А. А. Хребтов, Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник
- Исследование влияния состава на кристаллическую структуру, оптические свойства и времена жизни фотогенерированных носителей тока в твердых растворах $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)..... 361
В. В. Ракитин, М. В. Гапановича, Д. С. Луценко, В. Б. Назаров, А. В. Станчик, В. Ф. Гременок, А. В. Кобыляцкий

ФОТОХИМИЯ

- Комплексы с переносом заряда на основе гексафторфосфата 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептилоксифенил)9Н-тиоксантенона и производных тиазолов как фотоинициаторы голографической свободнорадикальной фотополимеризации..... 369
Д. И. Деревянко, В. В. Шелковников, В. Ю. Ковальский
- Фотоокисление виологенами тиакарбоцианиновых красителей и их супрамолекулярных комплексов с кукурбит[8]урилом..... 379
Г. В. Захарова, Т. В. Федотова, А. К. Чибисов

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена во фторированных бензолах и влияние гамма-излучения на их молекулярную структуру 385
Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Ю. М. Шульга, Е. Н. Кабачков, Д. П. Кирюхин
- Радиолитическая деградация этиленгликоля и глицерина в водных растворах..... 391
Е. М. Холодкова, А. В. Попова, К. А. Артамонова, А. В. Пономарев
- ИК-Фурье спектроскопическое исследование гамма-облученного папаина..... 397
С. Р. Аллаяров, Т. Н. Руднева, С. В. Демидов, У. Ю. Аллаярова, С. Д. Чекалина
- Влияние дозы гамма-облучения на токсичность папаина 404
У. Ю. Аллаярова, С. В. Демидов, С. В. Блохина, Т. А. Раевская, Д. В. Мищенко, Ю. А. Омельчук, С. Р. Аллаяров

ПЛАЗМОХИМИЯ

Параметрический анализ плазмохимических процессов в безэлектродных ВЧИ и СВЧ-разрядах в парах йода	412
---	-----

А. А. Сайфутдинова, А. А. Макушев, С. С. Сысоев, А. И. Сайфутдинов

УДК 544.43

АНАЛИЗ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БЕЛКА И АМИНОКИСЛОТ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАКТЕРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. И. М. Пискарев*

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ),
Москва, Россия*

**E-mail: i.m.piskarev@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Исследована деградация альбумина и аминокислот, входящих в его состав: триптофана, тирозина и фенилаланина под действием холодной плазмы коронного электрического разряда, импульсного излучения горячей плазмы и УФ-излучения ртутной лампы 253.7 нм. Концентрация продуктов до и после обработки определялась по выходу флуоресценции. Механизмами реакций, приводящих к деградации белка, являются окисление, нитрование и восстановление дисульфидных связей. Степень деградации белка и аминокислот сравнивается с действием перекиси водорода. Обсуждается возможность оценки эффективности бактерицидного действия на основе выхода флуоресценции.

Ключевые слова: флуоресценция, альбумин, аминокислоты, АФК, АФА

DOI: 10.31857/S0023119324050019 **EDN:** TYLGJS

ВВЕДЕНИЕ

Стерильность субстратов, продуктов и поверхностей различного назначения является одной из важных задач современных технологий. Антимикробным эффектом обладают различные физические факторы: излучение УФ-диапазона, активные формы кислорода и азота (АФК, АФА), высокая температура, а также химические препараты. В организме АФК и АФА участвуют в различных метаболических процессах, но превышение их концентрации приводит к деструкции и гибели микроорганизма или клетки [1].

К физическим методам, способным создавать высокие концентрации активных форм кислорода и азота, относятся разные виды электрического газового разряда, и УФ-излучение. Полный спектр АФК и АФА генерируется в плазме электрического разряда [2–4]. Генерируемые в электрическом разряде активные частицы производят бактерицидный эффект [5, 6]. Механизмом гибели бактериальной клетки под действием АФК и АФА являются в первую очередь, окислительные процессы, приводящие к разрушению клеточной стенки

и цитоплазматической мембраны. Проникшие внутрь клетки активные частицы через сигнальный механизм распространяют свое действие на внутриклеточные структуры [7]. В результате микроорганизм утрачивает метаболическую активность, структурную целостность и погибает.

Световое излучение имеет особенности бактерицидного действия. Под действием излучения УФ-С-диапазона (220–280 нм) происходит прямое поглощение квантов света молекулами ДНК/РНК и последующее их повреждение, связанное с изменением структуры и функции ДНК/РНК [8]. Кроме молекул ДНК/РНК, прямое поглощение квантов УФ-С-излучения возможно аминокислотами, входящими в состав белка: триптофан, тирозин, фенилаланин, гистидин, метионин, цистеин и цистин (дисульфидные связи). В результате аминокислоты разрушаются, что приводит к нарушению функции белка.

Для дезактивации микроорганизмов могут применять специальные реагенты, в том числе перекись водорода [9, 10]. Перекись водорода вызывает разрушение клеточной стенки у микроорганизмов,

что связано с высокой окислительной способностью препарата [11]. Химические реакции окисления могут занимать определенное время, поэтому при использовании перекиси водорода в качестве дезинфектанта важным фактором является время контактирования.

Клетки бактерий и других организмов состоят преимущественно из белков. Изучать степень бактерицидного и цитотоксического эффекта конкретного воздействия можно, используя в качестве модельного объекта растворы белка и аминокислот, входящих в его состав. Модельные растворы позволяют сравнить энергетические характеристики активных частиц разной природы, оценить степень их воздействия на белки и компоненты белков, а также выявить уровень противомикробного действия.

Цель работы — оценка и сравнение энергетических затрат на деградацию до уровня 50% альбумина и аминокислот (триптофан, тирозин, фенилаланин) под действием активных частиц холодной плазмы коронного электрического разряда, импульсного излучения горячей плазмы искрового разряда, УФ-излучения и сопоставление с действием перекиси водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Источниками активных частиц служили генератор коронного электрического разряда, генератор импульсного излучения горячей плазмы и ртутная УФ-лампа низкого давления. Для каждого источника определялся выход активных частиц, нормированный на дозу и объем обрабатываемого раствора. Для каждого исследуемого вещества определялась зависимость остаточной концентрации после обработки от дозы физического воздействия.

Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда

Функциональная схема генератора приведена на рис. 1. Диаметр стеклянного реактора 90 мм, полный объем 500 мл. На дно наливали 50 мл обрабатываемого раствора. Слой жидкости заземлялся через отверстие в дне реактора. На расстоянии 6.5 мм от поверхности жидкости располагались 7 разрядных электродов из нержавеющей стали диаметром 2 мм. На каждый электрод через балластный резистор $R = 20$ МОм подавалось высокое напряжение 11 кВ отрицательной полярности. Каждый электрод соединялся с землей через искрогасящую емкость $C = 30$ пф. Ток разряда с каждого электрода 70 μ А, полный ток разряда 0.5 мА. Коронный разряд горел между электродами и поверхностью жидкости.

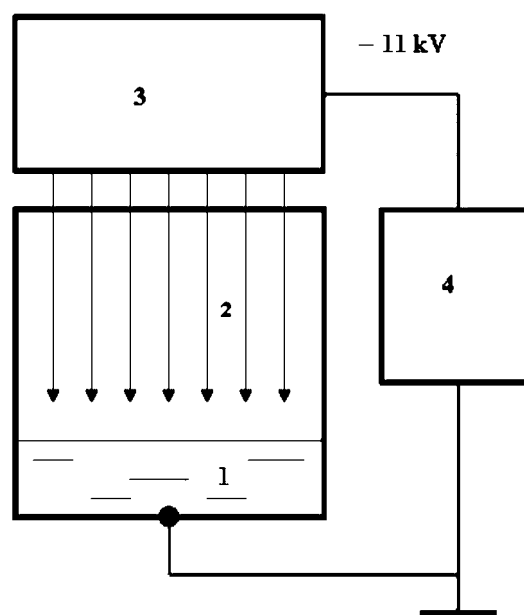


Рис. 1. Генератор коронного электрического разряда. 1 — обрабатываемая жидкость, 2 — разрядные электроды, 3 — RC матрица, 4 — источник высокого напряжения.

Под действием коронного разряда на воздухе в присутствии паров воды образовывались гидроксильные радикалы, озон, перекись водорода и окислы азота. За время обработки изменение кислотности воды не наблюдалось, поэтому образованием азотных соединений можно пренебречь. Перекись водорода образовывалась при взаимодействии гидроксильных радикалов, но далее она взаимодействовала с озоном, регенерировались гидроксильные радикалы. Поэтому в реакторе вырабатывалась озono-гидроксильная смесь, в которой время жизни гидроксильных радикалов составляло 0.12 с, на поддержание жизни гидроксильных радикалов расходовался озон [12, 13]. Основным реакционно-способным продуктом являлись гидроксильные радикалы. Выход гидроксильных радикалов, измеренный по окислению шавелевой кислоты и рассчитанный на основании данных работ [12, 13], составил $(4.15 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ ммоль/(Дж 10 мл).

Генератор импульсного излучения горячей плазмы ИР10

Функциональная схема генератора представлена на рис. 2. Разрядный конденсатор $C1$ заряжается от источника высокого напряжения 11 кВ через резисторы $R1$, $R2$ и $R3$ ($R3 \gg R1 + R2$). Конденсатор соединен с электродами из нержавеющей стали диаметром 2 мм, расстояние между которыми 3 мм. При подаче высокого напряжения начинается самостоятельный искровой разряд, частота

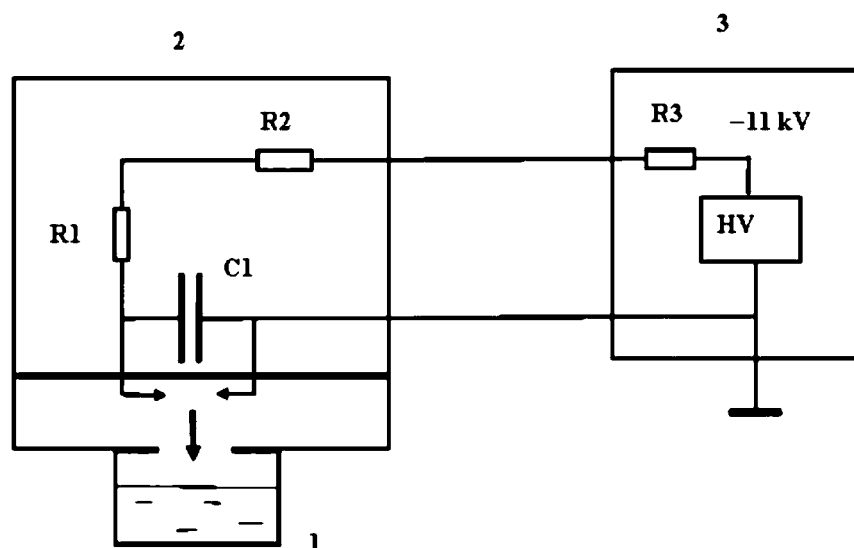


Рис. 2. Генератор импульсного излучения горячей плазмы ИР10. 1 — кювета с обрабатываемой жидкостью, 2 — модуль искрового разряда, 3 — модуль источника питания; C1 — разрядный конденсатор 2200 пф; R1 = R2 = 330 кОм — гаситель отраженной волны; R3 — балластное сопротивление 8 МОм, HV — источник высокого напряжения 11 кВ.

повторения импульсов 10 Гц, мощность 0.59 Дж/с. Область разряда излучает как черное тело, нагретое до температуры $\sim 10^4$ К. Максимум спектра излучения соответствует длине волны 220 нм. Излучение воздействует на жидкость, находящуюся в кювете. Объем жидкости 10 мл.

Активными частицами, образующимися в воде под действием излучения плазмы, являются радикалы $\text{HO}_2^\cdot$, азотистая кислота и комплекс... $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$..., который мог распадаться на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [14, 15]. В процессе обработки кислотность раствора уменьшается, создается кислая среда. Поэтому основным каналом распада комплекса в данных условиях является пероксиазотистая кислота.

Выход радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ определяли в работах [14, 15] по окислению двухвалентного железа в соли Мора. На основании этих данных рассчитан выход радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ в условиях данного эксперимента. Выход составил $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ ммоль/(Дж 10 мл).

Азотсодержащие соединения, образующиеся в данном эксперименте, являются короткоживущими и в течение 3 суток практически полностью распадаются на азотную кислоту [16]:



Поэтому концентрацию первичных азотсодержащих соединений определяли по величине pH воды через 3 дня после обработки. Получена концентрация азотсодержащих соединений $(6.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ ммоль/(Дж 10 мл).

Ртутная лампа низкого давления ДКБ-9

Использовалась лампа, вмонтированная в излучатель ОУФК-01 “Солнышко” мощностью 9 Вт. Интенсивность излучения определялась раствором ферриоксалата калия и ферросульфатным дозиметром в работе [15]. Полученные значения соответствуют паспортным характеристикам. Отсюда был рассчитан выход УФ-фотонов применительно к условиям данного эксперимента. Получено значение $(2.07 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$ ммоль/(Дж 10 мл).

Условия эксперимента

Для обработки использовались водные растворы бычьего альбумина концентрацией 700 мг/л ($1.07 \cdot 10^{-5}$ моль/л), L-триптофана 20 мг/л ($9.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л), L-тирозина 20 мг/л ($1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и L-фенилаланина 220 мг/л ($1.33 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Концентрацию растворов контролировали по выходу флуоресценции, калибровку осуществляли по стандартным растворам. Характеристики исследуемых веществ приведены в табл. 1. В состав молекулы альбумина входят ароматические аминокислоты триптофан (3 молекулы), тирозин (21 молекула) и фенилаланин (30 молекул), которые могут флуоресцировать. Как видно из табл. 1, основной вклад в флуоресценцию могут давать триптофан и тирозин, вклад фенилаланина мал. Длины волн возбуждения триптофана и тирозина близки, а с учетом количества этих аминокислот в молекуле альбумина максимум регистрации приходится на длину волны 330 нм. Характеристики линий поглощения, возбуждения и регистрации измерены для калиброванных растворов.

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики ароматических аминокислот и альбумина

Аминокислота, белок	Длина волны поглощения, нм	Коэффициент экстинкции *, л моль ⁻¹ см ⁻¹	Длина волны испускания, нм	Квантовый выход * флуоресценции
Триптофан	288–290	5000–5600	350–355	0.2
Тирозин	275	1400	303	0.14
Фенилаланин	261	200	284	0.04
Альбумин	280	—	330	—

* — для альбумина определить коэффициент экстинкции и квантовый выход излучения затруднительно, так как белок имеет сложный состав.

Таблица 2. Доза физического воздействия, нормированная на 10 мл обрабатываемого раствора, при которой концентрация аминокислоты или белка уменьшается в два раза, $D_{1/2}$, Дж/(10 мл), и количество 3% перекиси водорода, вводимой в раствор для получения того же эффекта

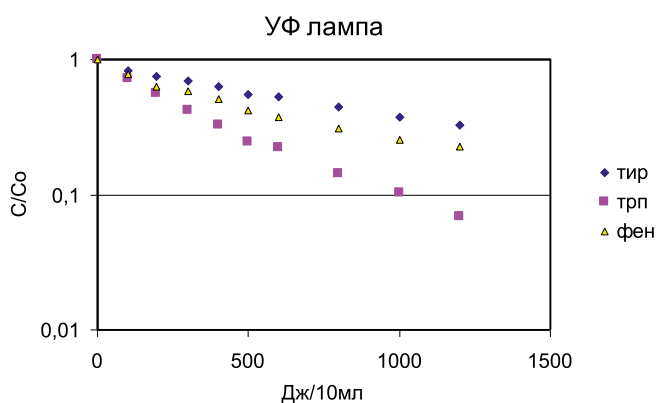
Аминокислота, белок	Вид воздействия, активные факторы, $D_{1/2}$ (Дж/10 мл)			
	Плазма, OH [•]	ИР10, NO ₂ [•] , HNO ₂ , ONOON	УФ, $\lambda = 253.7$ нм	3% H ₂ O ₂ мл/(10 мл)
Тирозин	400 ± 60	2200 ± 250	650 ± 70	0.45
Триптофан	120 ± 15	1400 ± 150	210 ± 25	0.55
Фенилаланин	450 ± 70	1500 ± 170	420 ± 50	0.1
Альбумин	411 ± 45	1240 ± 130	40 ± 5	1.15

Выход флуоресценции зависит от кислотности раствора. Так как в процессе обработки величина pH уменьшалась, то обрабатывались растворы, подкисленные серной кислотой. Исходное значение кислотности растворов pH 3.2. В этом случае после обработки значение pH не менялось.

Оптическая плотность растворов измерялась спектрофотометром СФ-102 фирмы “Аквилон”, Москва. Выход флуоресценции измеряли прибором “Флуорат-02 Панорама”, фирма “Люмекс”, Санкт-Петербург. Кислотность растворов измеряли прибором “Эксперт-001”, фирма “Эконикс”, Москва. Использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода, pH 6.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных веществ их остаточная концентрация после обработки источниками активных частиц уменьшается с ростом дозы, притом зависимость носит экспоненциальный характер. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость отношения концентрации C после обработки излучением УФ-лампы к исходному значению C_0 (C/C_0) от дозы излучения для тирозина, триптофана и фенилаланина. Видно, что зависимость от дозы в логарифмическом масштабе линейная. Поэтому величиной, которая характеризует уменьшение концентрации, является доза излучения, при которой концентрация уменьшилась в два раза $D_{1/2}$. Для исследуемого диапазона концентраций эта доза не зависит от начальной концентрации аминокислоты.

**Рис. 3.** Зависимость относительного уменьшения концентрации аминокислот после обработки (C/C_0) от дозы облучения УФ-лампой (Дж/10 мл), $\lambda = 253.7$ нм.

В табл. 2 приведены значения $D_{1/2}$ для исследованных веществ. В табл. 3 приводятся концентрации активных частиц, соответствующая $D_{1/2}$, и исходные концентрации обрабатываемых веществ. Для продуктов, образующихся под действием излучения горячей плазмы генератора ИР10: радикалов NO₂[•] и азотных соединений (HNO₂, ONOON), концентрации активных частиц приведены отдельно.

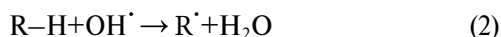
Проанализируем полученные результаты.

Генератор холодной плазмы коронного электрического разряда

Основными активными частицами являются гидроксильные радикалы [13]. Механизм действия — окисление, отрыв атома водорода:

Таблица 3. Концентрация исходных веществ и активных частиц, нормированная на 10 мл раствора, соответствующая дозе $D_{1/2}$

Аминокислота, белок	Концентрация аминокислот и белка в пробе, ммоль/(10 мл)	Вид воздействия, активные факторы, Концентрация частиц, ммоль/(10 мл), соответствующая $D_{1/2}$				
		Плазма $\text{OH}^\cdot$	ИР10		УФ $\lambda=253.7$ нм	H_2O_2
			$\text{HO}_2^\cdot$	HNO_2 ONOOH		
Тирозин	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$	0.044	1.43	1.34	0.396
Триптофан	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.51 \cdot 10^{-3}$	0.028	0.91	0.434	0.48
Фенилаланин	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	0.03	0.97	0.867	0,088
Альбумин	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.0248	0.8	0.0828	1.01



Энергия, выделяемая при образовании молекулы воды, составляет 115 ккал/моль [17]. Эта энергия расходуется на отрыв атома водорода. Ее достаточно, чтобы оторвать атом водорода практически из любого положения в органической молекуле [17]. Образуется радикал $\text{R}^\cdot$, который может участвовать в цепных реакциях. Из табл. 2 видно, что дозы $D_{1/2}$ для альбумина и входящих в его состав аминокислот под действием холодной плазмы примерно одинаковы. Сравнивая концентрацию радикалов $\text{OH}^\cdot$, соответствующую дозе $D_{1/2}$, с концентрацией исходных аминокислот в пробе (табл. 3), видим, что на один радикал приходится 0.6, 2.2 и 7 разрушенных молекул тирозина, триптофана и фенилаланина соответственно. Это свидетельствует о возможности протекания цепных реакций. Для альбумина на один гидроксильный радикал приходится 0.06 разрушенных молекул. Роль цепной реакции намного меньше, что может быть связано с ограниченной подвижностью аминокислот в альбумине. Из результатов следует, что механизмом повреждения белка под действием холодной плазмы коронного электрического разряда является окисление аминокислот, входящих в его состав.

Генератор импульсного излучения горячей плазмы ИР10

Основными активными продуктами являются радикалы $\text{HO}_2^\cdot$ -окислители и азотные соединения HNO_2 и ONOOH . Механизм действия радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ — отрыв атома водорода:



Энергия, выделяемая при образовании перекиси водорода, составляет 88 ккал/моль [17]. Эта энергия меньше энергии связи атома водорода в большинстве участков органической молекулы, поэтому окисление радикалами $\text{HO}_2^\cdot$ маловероятно и не играет большого значения, хотя их концентрация намного больше, чем концентрация гидроксильных радикалов в плазме коронного разряда (табл. 3).

Азотные соединения могут быть восстановителями и нитрующими агентами. Известно нитрование ароматических аминокислот (триптофана и тирозина) [18, 19]. Концентрации нитрующих агентов, соответствующих $D_{1/2}$, для альбумина и аминокислот примерно одинаковы (см. табл. 3). Отсюда следует, что разрушение альбумина импульсным излучением горячей плазмы осуществляется через нитрование входящих в его состав аминокислот.

Ртутная лампа низкого давления ДКБ-9

Активный фактор — излучение с длиной волны 253.7 нм. Излучение поглощают триптофан, тирозин, фенилаланин, гистидин, метионин, цистеин и цистин, которые входят в состав белка, линии поглощения которых расположены в области спектра 240–290 нм. Эти молекулы, поглотив фотон, меняют свою структуру, что влияет на их свойства и свойства белка в целом. Из табл. 2 видно, что величины $D_{1/2}$ для аминокислот близки значениям, полученным при действии гидроксильных радикалов. Особо следует выделить роль дисульфидных связей между остатками серосодержащей аминокислоты цистеина. Дисульфидные связи служат для поддержания третичной и четвертичной структуры белка [20–22], поэтому при их разрушении меняются свойства белка. В тоже время $-\text{S}-\text{S}-$ связи не влияют на свойства флуоресцирующих аминокислот: тирозина, триптофана и фенилаланина.

Восстановление дисульфидных связей в альбумине с образованием групп $-\text{SH}$ под действием импульсного излучения горячей плазмы генератора ИР10 и ртутной лампы ДКБ-9 изучалось в работе [23]. В обоих случаях образование $-\text{SH}$ групп наблюдалось, но для излучения генератора ИР10 их выход в ~7 раз меньше, чем под действием ртутной лампы. Восстановление $-\text{S}-\text{S}-$ связей азотсодержащими продуктами дает вклад, величина $D_{1/2}$ для альбумина под действием импульсного излучения генератора ИР10 меньше, чем для аминокислот (см. табл. 2). Но этот вклад небольшой, что согласуется с данными работы [23]. Величина $D_{1/2}$ для альбумина

под действием излучения ртутной лампы примерно в 10 раз меньше, чем для отдельных аминокислот, на концентрацию которых не влияют дисульфидные связи. Поэтому механизмами действия излучения лампы ДБК-9 на белок являются восстановление дисульфидных связей и прямое поглощение фотонов энергетическими уровнями аминокислот.

Перекись водорода

Перекись водорода – в первую очередь сильный окислитель, но может проявлять и восстановительные свойства в зависимости от условий среды. Основной механизм антибактериального действия перекиси водорода – повреждение стенки бактерии, которое происходит в результате нарушения функций белка [24, 25]. Функции белка нарушаются из-за повреждений аминокислот, входящих в его состав. Из табл. 2 видно, что расход перекиси водорода на окисление аминокислот до уровня 1/2 от исходной концентрации заметно меньше, чем на деградацию альбумина. Связано с тем, что в случае альбумина перекись расходуется не только на взаимодействия с аминокислотами, наблюдаемыми методом люминесценции, но и на другие компоненты белка. Перекись водорода можно использовать как эталон антибактериального действия физического фактора. Величину D_{50} можно сопоставить определенной концентрации перекиси водорода, свойства которой хорошо известны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизмы действия источников активных частиц на аминокислоты и белок:

- Холодная плазма коронного электрического разряда – окисление гидроксильными радикалами.
- Импульсное излучение горячей плазмы – нитрование.
- Излучение ртутной лампы 253.7 нм – прямое поглощение фотонов. В белке – восстановление дисульфидных связей.

По уменьшению выхода флуоресценции в два раза можно судить о возможности антимикробного действия физического фактора. Анализ флуоресценции позволяет оперативно оценить роль и каналы действия физических факторов в процессе разрушения клеток живых организмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлапакова Т.И., Костин Р.К., Тягунова Е.Е. // Биоорганическая химия. 2020. Т. 46. № 5. С. 466.
2. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. 053002 (59 p).
3. Weltman K.D., Kolb J.F., Holub M. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2018. e1800118.
4. Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A. et al. // Materials. 2019. V. 12. 2751.
5. van Gils C.A.J., Hofmann S., Boekema B.K.H.L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. 175203. (14p).
6. Wood J.P., Adrion A.C. // Environ. Sci. Technol. 2019. V. 53. № 8. P. 4045.
7. Estifae P., Su X., Yannam S.K. et al. // Scientific Reports. 2019. V. 9. 2326.
8. Pattison D.I., Rahmanto A.S., Davies M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2012. V. 11. P. 38.
9. Антошина Д.В., Баландин С.В., Овчинникова Т.В. // Биохимия. 2022. Т. 87. Вып. 11. С. 1720.
10. Matin R., Yousefzadeh S., Ahmad E. et al. // Food and Chemical Toxicology. 2018. V. 116. Part B. P. 129.
11. Scappini F., Capobianco M.L., Casadei F. et al. // International Journal of Astrobiology. V. 6. № 4. P. 281.
12. Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 223.
13. Piskarev I.M. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2021. V. 49. Iss. 4. P. 1363.
14. Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П. // Современные технологии в медицине. 2018. Т. 10. № 2. С. 90.
15. Piskarev I.M. // Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1347.
16. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С. // Успехи химии. 2006. Т. 75. №5. С. 422.
17. Luo Yu-Ran. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. 2003. CRC Press LLC Boca Raton. London, New York, Washington. pp. 1–94.
18. Corpas F.J., Gonzalez-Gordo S., Palma J.M. // Plant Stress. 2021. V. 2. 10006.
19. Иванова И.П., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 361.
20. Mandal B., Basu B. // RSC Advances. 2014. V. 4. 13854.
21. Chung W. K., Russell B., Yang Y. et al. // Biotechnol. Bioeng. 2017. V. 114. P. 1264.
22. Bechtel T.J., Weerapana E. // Proteomics. 2017. V. 17. №. 6. P. 1.
23. Пискарев И.М., Иванова И.П., Трофимова С.В. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 1. С. 76.
24. Davoudi M., Ehrampoush M.H., Vakili T. et al. // Int. Journal of Environmental Health Engineering. 2012. V. 1. Iss. 2. P. 1.
25. Khurshidi H., Rafiq M., Nazir F. et al. // Pure Appl. Biol. 2019. V. 8. № 4. P. 2238.

PROTEIN AND AMINO ACID FLUORESCENCE ANALYSIS AS A METHOD FOR EVALUATING BACTERICIDAL EFFECTIVENESS

I. M. Piskarev*

Skobeltsyn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, Russia

**E-mail: piskarev@gmail.com*

The degradation of albumin and its constituent amino acids tryptophan, tyrosine, and phenylalanine under the influence of corona discharge cold plasma, pulsed radiation of hot plasma, and 253.7-nm UV light from a mercury lamp has been studied. The concentration of products before and after treatment was determined by measuring the fluorescence yield. The reaction mechanisms leading to protein degradation are oxidation, nitration, and reduction of disulfide bonds. The degree of protein and amino acid degradation is compared with the effect of hydrogen peroxide. The possibility of assessing the bactericidal effectiveness based on fluorescence yield is discussed.

Keywords: fluorescence, albumin, amino acids, ROS, RNS

REFERENCES

1. Shlapakova, T.I., Kostin, R.K., and Tyagunova, E.E. // Russ. J. Bioorg. Chem., 2020, vol. 46, № 5, p. 657.
2. Bruggeman, P.J., Kushner, M.J., Locke, B.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol., 2016, vol. 25, p. 053002.
3. Weltman, K.D., Kolb, J.F., Holub, M. et al. // Plasma Process. Polym., 2018, vol. 16, № 1, p. e1800118.
4. Rezaei, F., Vanraes, P., Nikiforov, A. et al. // Materials, 2019, vol. 12, p. 2751.
5. Van Gils, C.A.J., Hofmann, S., and Boekema, B.K.H.L. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2013, vol. 46, p. 175203.
6. Wood, J.P. and Adrion, A.C., Environ. Sci. // Technol., 2019, vol. 53, № 8, p. 4045.
7. Estifae, P., Su, X., Yannam, S.K. et al. // Sci. Rep., 2019, vol. 9, p. 2326.
8. Pattison, D.I., Rahmanto, A.S., and Davies, M. // Photochem. Photobiol. Sci., 2012, vol. 11, p. 38.
9. Antoshina, D.V., Balandin, S.V., and Ovchinnikova, T.V. // Biochemistry (Moscow), 2022, vol. 87, № 11, p. 1327.
10. Matin, R., Yousefzadeh, S., Ahmad, E. et al. // Food Chem. Toxicol., 2018, vol. 116, p. 129.
11. Scappini, F., Capobianco, M.L., Casadei, F. et al. // Int. J. Astrobiol., 2007, vol. 6, № 4, p. 281.
12. Piskarev, I.M. // High Energy Chem., 2020, vol. 54, № 3, p. 205.
13. Piskarev, I.M. // IEEE Trans. Plasma Sci., 2021, vol. 49, № 4, p. 1363.
14. Piskarev, I.M., Astaf'eva, K.A., and Ivanova, I.P. // Sovrem. Tekhnol. Med., 2018, vol. 10, № 2, p. 90.
15. Piskarev, I.M. // Plasma Chem. Plasma Process., 2021, vol. 41, p. 1347.
16. Lobachev, V.L. and Rudakov, E.S. // Usp. Khim., 2006, vol. 75, № 5, p. 422.
17. Luo, Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds, Boca Raton: CRC, 2003.
18. Corpas, F.J., Gonzalez-Gordo, S., and Palma, J.M. // Plant Stress, 2021, vol. 2, p. 10006.
19. Ivanova, I.P. and Piskarev, I.M. // High Energy Chem., 2022, vol. 56, № 5, p. 339.
20. Mandal, B. and Basu, B. // RSC Adv., 2014, vol. 4, p. 13854.
21. Chung, W.K., Russell, B., and Yang, Y. et al. // Biotechnol. Bioeng., 2017, vol. 114, p. 1264.
22. Bechtel, T.J. and Weerapana, E. // Proteomics, 2017, vol. 17, № 6, p. 1.
23. Piskarev, I.M., Ivanova, I.P., Trofimova, S.V., and Burkhina, O.E. // High Energy Chem., 2015, vol. 49, № 1, p. 72.
24. Davoudi, M., Ehrampoush, M.H., Vakili, T. et al. // Int. J. Environ. Health Eng., 2012, vol. 1, № 2, p. 1.
25. Khurshidi, H., Rafiq, M., Nazir, F. et al. // Pure Appl. Biol., 2019, vol. 8, № 4, p. 2238.

УДК 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ КУРКУМИНОИДАМИ ДИФТОРИДА БОРА

© 2024 г. А. И. Щёлоков^{1*}, А. А. Хребтов^{1,2}, Е. В. Федоренко², А. Г. Мирочник²

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

*E-mail: shchelokov.ai@dyfu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.

После доработки 02.06.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Получены полимерные люминесцентные композиции на основе полистирола и поликарбоната, допированные куркуминоидами дифторида бора с различными заместителями в фенильном кольце. Изучено влияние заместителей, полимерной матрицы и концентрации люминофора на спектральные свойства полимерных композиций. Установлено, что влияние электронодонорной силы заместителей люминофоров на эмиссионные характеристики пленок аналогично растворам. Пленки, допированные люминофорами с алкильными заместителями (**1a–5a**), не изменяют эмиссионных характеристик при изменении полимерной матрицы, в то время как для композиций, допированных ба, характерен положительный сольватохромизм. Для всех пленок наблюдается bathochromное смещение люминесценции при увеличении концентрации люминофора до 0.5%. Обнаружено, что пленки, допированные ба, обладают замедленной флуоресценцией.

Ключевые слова: куркуминоиды дифторида бора, полимерные люминесцентные композиции, люминесценция, сольватохромизм, эксимеры, эксиплексы, спектроскопия, замедленная флуоресценция

DOI: 10.31857/S0023119324050027 EDN: TYEUWI

ВВЕДЕНИЕ

Органические флуоресцентные красители давно вызывают интерес у исследователей за счет высоких коэффициентов поглощения, больших квантовых выходов и регулируемых профилей поглощения/эмиссии. Однако большинство органических красителей, например широко известные бордипиридиновые люминофоры (BODIPY), обладают небольшим Стоксовым сдвигом и не проявляют люминесценции в твердом состоянии, что сильно ограничивает их область применения [1]. В отличие от этих соединений, β -дикетонаты дифторида бора проявляют интенсивную люминесценцию как в растворах, так и в кристаллах [2]. Данный класс люминофоров давно популярен у исследователей благодаря легкодоступности, фотостабильности и высоким эмиссионным характеристикам.

В последнее время внимание исследователей привлекает подкласс β -дикетонатов дифторида бора — куркуминоиды, в которых дифторид бора связан через 1,3- β -дикетогруппу с природным красителем куркумином или его производными. Основными преимуществами куркуминоидов являются высокие квантовые выходы [3, 4] и биосовместимость [5]. Последнее обуславливает интерес к куркуминоидам как к эффективным люминофорам для биовизуализации [6]. На данный момент разработаны люминесцентные зонды для визуализации β -амилоидов при болезни Альцгеймера [7–9], раковых клеток [10, 11], а также ДНК [12]. Абсолютное большинство исследований люминесцентных свойств куркуминоидов касается растворов люминофоров и (реже) твердых фаз. В то же время известно, что включение люминофора

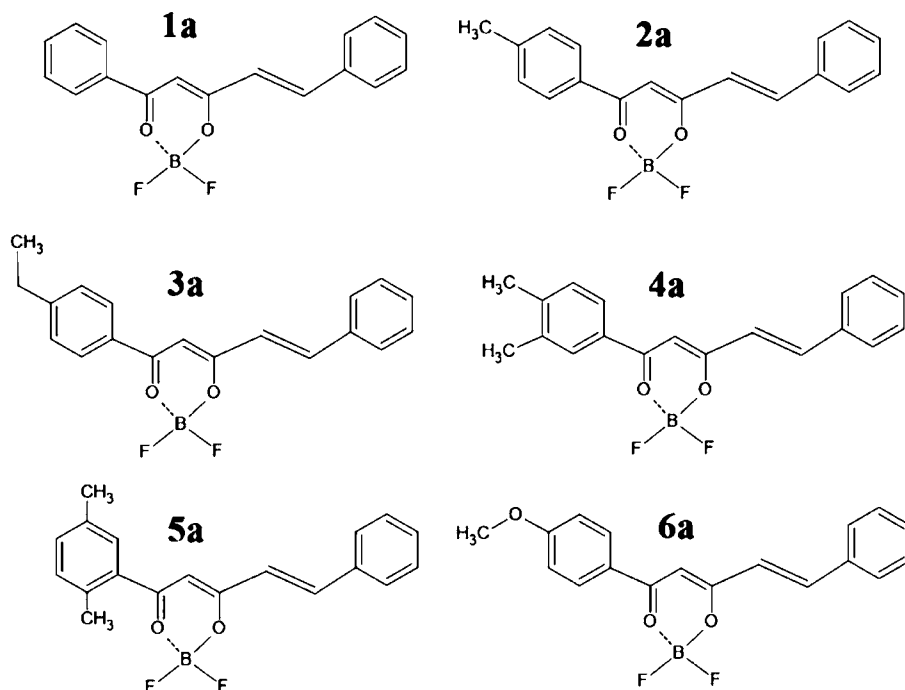


Рис. 1. Структурные формулы куркуминоидов: **1a** – 2,2-дифтор-6-фенил-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин; **2a** – 2,2-дифтор-6-(4'-метилфенил)-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин; **3a** – 2,2-дифтор-6-(4'-этилфенил)-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин; **4a** – 2,2-дифтор-6-(3',4'-диметилфенил)-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин; **5a** – 2,2-дифтор-6-(2',5'-диметилфенил)-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин; **6a** – 2,2-дифтор-6-(4'-метоксифенил)-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборин.

в полимерную матрицу способно повысить квантовый выход люминесценции [13] и увеличить фотостабильность [14, 15]. Кроме того, жесткая структура полимера может способствовать агрегации красителя и появлению таких эффектов, как замедленная флуоресценция (ЗФ) [5]. Таким образом, получение полимерных люминесцентных композиций (ПЛК) открывает новые возможности использования люминофоров.

Целью данной работы является исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций на основе полистирола (ПС) и поликарбоната (ПК), допированных куркуминоидами дифторида бора на основе 2,2-дифтор-6-фенил-4-циннамоил-1,3,2-диоксаборина (**1a**), различающиеся заместителями в фенильном кольце (рис. 1), а именно: изучение влияния заместителей, природы полимерной матрицы и концентрации люминофора на люминесцентные свойства ПЛК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1a** и **2a–6a** были получены по методикам [16] и [17] соответственно. ПС марки ПСМ-115 (“НеваРеактив”) и ПК (Acros Organics) предварительно очищены методом переосаждения с помощью гексана (“НеваРеактив”) из раствора в дихлорметане (“НеваРеактив”).

Полимерные пленки на основе ПС и ПК, допированные люминофорами **1a–6a** (концентрации 0,01, 0,05 и 0,5%), получены методом полива из раствора 0,25 г полимера и точных навесок **1a–6a** в 5 мл 1,2-дихлорэтана (“Экос 1”). Растворы по каплям наносились на очищенные стеклянные и полипропиленовые подложки, после чего высушивались в течение 24 ч в закрытой камере. После формирования пленки отделялись от подложек. Растворители производителей “Экос 1” и “НеваРеактив” использовались без дополнительной очистки.

Стационарные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции пленок регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301, спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550. В качестве маски была использована черная бумага с узким отверстием ($d = 5$ мм) для возбуждения локального участка пленки и отсеечения вторичной люминесценции [18]. Кинетика затухания люминесценции измерена по технологии время-коррелированного счета одиночных фотонов на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре PicoQuant FluoTime 200, источник возбуждения – PicoQuant LDH-PC-375 ($\lambda = 370$ нм). Для активации центров ЗФ использовали лазерную указку Laser pointer ($\lambda = 405$ нм) мощностью

Таблица 1. Спектральные характеристики ПЛК, допированных **1a–6a**

Люминофор	Концентрация, %	Матрица	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	ϕ [4]
1a	0.01	ПС	398	419	457	0.01
		ПК	395	420	459	
	0.05	ПС	399	422	461	
		ПК	399	421	458	
	0.5	ПС	399	427	469	
		ПК	396	424	466	
2a	0.01	ПС	402	422	463	0.08
		ПК	404	423	462	
	0.05	ПС	402	426	463	
		ПК	399	425	463	
	0.5	ПС	402	429	474	
		ПК	401	429	475	
3a	0.01	ПС	401	422	463	0.08
		ПК	401	424	462	
	0.05	ПС	402	426	463	
		ПК	400	425	464	
	0.5	ПС	403	429	474	
		ПК	401	430	472	
4a	0.01	ПС	404	428	463	0.13
		ПК	404	425	465	
	0.05	ПС	404	429	467	
		ПК	402	429	467	
	0.5	ПС	404	429	473	
		ПК	402	429	470	
5a	0.01	ПС	397	419	458	0.06
		ПК	397	418	458	
	0.05	ПС	396	420	459	
		ПК	396	419	458	
	0.5	ПС	397	424	469	
		ПК	395	424	467	
6a	0.01	ПС	398	381	421	0.95
		ПК	398	383	433	
	0.05	ПС	387	384	435	
		ПК	385	385	439	
	0.5	ПС	397	379	447	
		ПК	396	383	450	

5 мВт. Спектр 3Ф регистрировали спектрометром R-Aero VISION2GO VIS-ER.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Максимумы спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции ПЛК, допированных **1a–6a** при концентрациях 0.01, 0.05 и 0.5%, а также квантовые выходы (ϕ) растворов люминофоров в дихлорметане по данным [4] приведены в табл. 1. Влияние заместителей и полярности полимерной матрицы на люминесцентные свойства ПЛК корректно определять при минимальной концентрации люминофора (0.01%), исключающей образование агрегатов. При концентрации 0.01% для **1a–4a**

наблюдается небольшое батохромное смещение независимо от типа полимерной матрицы, что связано с увеличением электронодонорной силы заместителей и уменьшением энергетической разницы между высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярными орбиталями. ПЛК, допированные **5a**, являющимся структурным изомером **4a**, обладают наиболее коротковолновыми максимумами возбуждения люминесценции и люминесценции в ряду **1a–5a**, что может быть объяснено отталкиванием метильной группы от диоксоболинного кольца и протона в γ -положении и ослаблением π -сопряжения [4]. Квантовые выходы люминесценции растворов **1a–5a** составляют 0.01–0.13 [4].

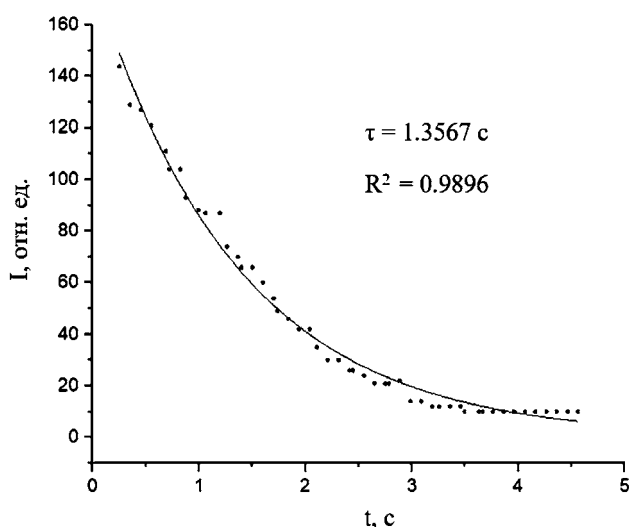


Рис. 2. Кривая затухания послесвечения ПК пленки, допированной **6a**, при концентрации люминофора 0.5%.

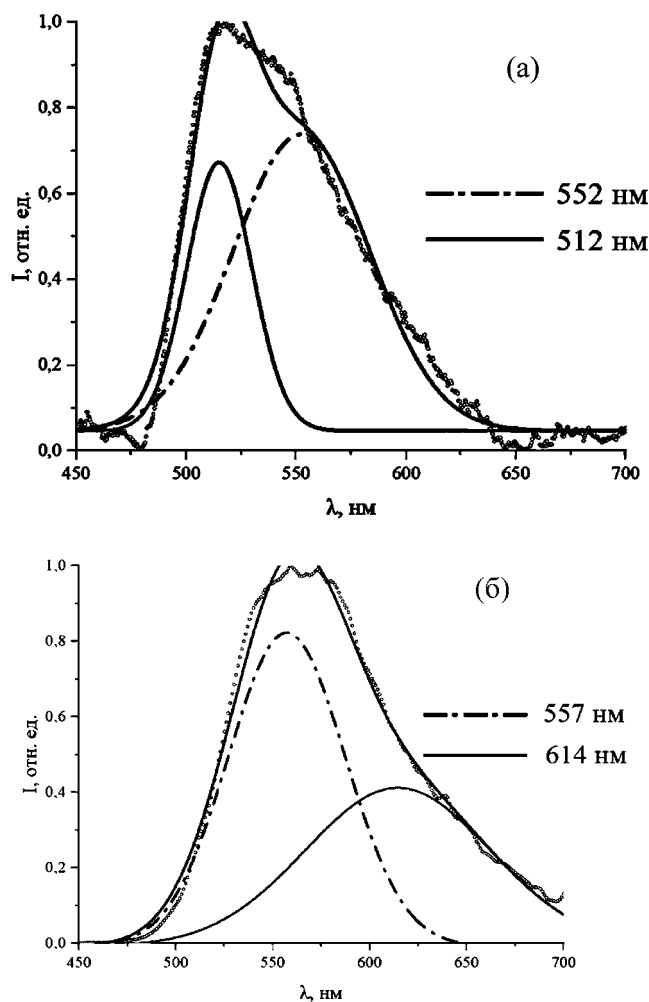


Рис. 3. Спектр замедленной флуоресценции ПК пленки, допированной **6a** при концентрации 0.5% (а), и спектр люминесценции кристаллов **6a** (б), разложенные по функциям Гаусса.

Для ПЛК, допированных **6a**, наблюдается значительное гипсохромное смещение максимумов возбуждения люминесценции и люминесценции относительно других ПЛК с алкильными заместителями. Квантовый выход раствора **6a** возрастает до 0.95 [4]. Согласно данным квантово-химического моделирования [4], для **6a** характерно слабое разделение ВЗМО и НСМО, что ведет к повышению энергий граничных орбиталей и снижению эффективности переноса заряда. Повышению разницы в электронной плотности между хелатным кольцом и фенильным фрагментом будет способствовать наличие акцепторного заместителя или, как в случае **1a–5a**, более слабых электронодонорных заместителей, что эквивалентно введению акцепторов [19]. В целом стоит отметить, что влияние заместителей, определяющих люминесцентное поведение куркуминоидов в растворах, действует также и в полимерных матрицах.

Сравнение спектров ПЛК, допированных **1a–5a** при концентрации 0,01%, не выявило значительных различий в положениях максимумов возбуждения люминесценции и люминесценции при изменении полимерной матрицы (табл. 1). Однако для ПЛК, допированных **6a**, наблюдается батохромное смещение максимумов люминесценции при переходе от неполярного ПС к полярному ПК.

Известно, что для метокси-производных β-дикетонатов характерен положительный сольватохромизм вследствие внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ), вызванного сильным разделением зарядов между донорной (метокси-группа) и акцепторной (BF₂) частями молекулы [4]. Полярное возбужденное состояние **6a** стабилизируется в полярной полимерной матрице, что уменьшает энергетическую разницу S₁→S₀ перехода и приводит к батохромному смещению. Для куркуминоидов **1a–5a** с алкильными заместителями влияние ВПЗ происходит в меньшей степени вследствие более слабого электронодонорного эффекта заместителей, что приводит к отсутствию сольватохромизма.

Отдельно было изучено влияние концентрации люминофора на спектральные свойства ПЛК. При повышении концентрации с 0.01 до 0.05% смещение максимумов незначительно для большинства ПЛК. Однако при повышении концентрации до 0.5% наблюдается значительный батохромный сдвиг максимумов люминесценции независимо от природы полимерной матрицы (табл. 1), что связано с образованием агрегатов, таких как π-агрегаты [4].

ПЛК, допированные **6a** при концентрации 0.5%, обладали послесвечением, индуцируемым

Таблица 2. Результаты анализа кинетики затухания люминесценции **1a** при концентрации 0.5%

Матрица	$\lambda_{\text{рег}}, \text{ нм}$	$\tau_1, \text{ нс}$ ($A_1, \%$)	$\tau_2, \text{ нс}$ ($A_2, \%$)	$\tau_3, \text{ нс}$ ($A_3, \%$)	$\tau_{\text{ср}}, \text{ нс}$
ПС	440	0.65 (83.82)	1.373 (14.02)	3.676 (2.15)	0.816
	470	0.665 (74.24)	1.523 (24.55)	6.055 (1.21)	0.941
	500	0.749 (75.3)	1.749 (23)	6.046 (1.7)	1.069
ПК	440	0.784 (100)	—	—	0.784
	470	0.72 (89.36)	1.674 (10.64)	—	0.821
	500	0.669 (72.31)	1.298 (26.47)	4.473 (1.23)	0.882

возбуждением локального участка пленки лазером ($\lambda = 405 \text{ нм}$) при комнатной температуре аналогично методике [20]. ПК-пленка обладала длительным визуально наблюдаемым (3–4 с) и быстро активируемым (1–2 с) зеленым послесвечением ($\lambda = 517 \text{ нм}$), в то время как ПС-пленка требовала более длительного времени активации (5–6 с) и характеризовалась слабоинтенсивным послесвечением. Время жизни послесвечения ПК-пленки составляет 1.36 с, кинетика затухания описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 2).

Известно, что для ПЛК, допированных β -дикетонатами дифторида бора, послесвечение является следствием ЗФ, вызванной образованием эксимеров при высокой концентрации люминофора [20]. Разложение спектра ЗФ ПК-пленки на субкомпоненты по функциям Гаусса показывает наличие двух центров люминесценции с максимумами 512 и 552 нм. При этом выделенная субкомпонента 552 нм схожа с положением субкомпоненты 557 нм в спектре люминесценции кристалла используемого люминофора, который также имеет два центра эксимерной люминесценции (557 и 614 нм) [21, 22] (рис. 3).

Таким образом, частичное соответствие субкомпонент ЗФ и кристаллов **6a** (552 и 557 нм) свидетельствует об эксимерной природе ЗФ ПК-пленки, при этом наблюдаемое послесвечение можно отнести к ЗФ типа Р, возникающей при взаимодействии триплетных молекул красителя. Наличие коротковолновой субкомпоненты 512 нм может быть объяснено менее плотным перекрыванием π -систем молекул люминофора ввиду большего свободного объема в ПЛК.

Для ПС характерным является образование эксиплексов в результате взаимодействия молекул

β -дикетонатов дифторида бора с фенильными кольцами полимера [20, 23, 24], что ведет к повышению времени, необходимого для активации центров ЗФ и проявляется в виде менее интенсивного послесвечения. Анализ кинетики затухания люминесценции **1a** при концентрации 0.5% показывает увеличенное среднее время жизни возбужденного состояния люминофора в ПС-матрице относительно ПК (табл. 2). В коротковолновой области спектра люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 440 \text{ нм}$) кинетика затухания ПК-пленки описывается моноэкспоненциальной зависимостью. Для ПС уже в коротковолновой области спектра появляются долгоживущие компоненты τ_2 и τ_3 , относящиеся к различным центрам люминесценции. Повышение длины волны регистрации вплоть до 500 нм показывает наличие нескольких центров люминесценции как для ПК, так и для ПС, однако вклад долгоживущих компонент в ПС значительно выше, чем в ПК.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы спектральные свойства полимерных люминесцентных композиций на основе ПС и ПК, допированных куркуминоидами дифторида бора при концентрациях 0.01, 0.05 и 0.5%. Для **1a–4a** выявлено батохромное смещение максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции ПЛК при увеличении электронодонорной силы заместителей аналогично растворам люминофоров. Люминесценция пленки, допированной **5a**, гипсохромно смещена относительно **1a–4a** ввиду стерических затруднений и ослабления π -сопряжения. Для **6a** наблюдается значительное гипсохромное смещение вследствие повышения энергий ВЗМО и НСМО.

Обнаружено, что ПЛК, допированные **6a**, проявляют положительный сольватохромизм при переходе от ПС к ПК. Для **1a–5a** сольватохромный эффект не наблюдается ввиду слабого электронодонорного эффекта алкильных заместителей.

Выявлено, что при повышении концентрации люминофора до 0.5% происходит значительное батохромное смещение люминесценции вследствие агрегации молекул красителя. ПК-пленка, допированная **6a**, обладает ЗФ типа Р, вызванной образованием эксимеров. Для ПС образование эксимеров конкурирует с формированием слабоинтенсивных эксиплексов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23_23_00461.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C.L., Chen Y., Shelar D.P. et. al. // J. mater. Chem. 2014. V. 2. № 28. P. 5471–5478.
2. Zhang J., Chen O., Fan Y. et. al. // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 193. P. 109500.
3. Mohammed F., Rashid-Doubell F., Cassidy S., Henari F. // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 183. P. 439–450.
4. Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V. et. al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2023. V. 291. P. 122319.
5. Kerr C., DeRossa C., Daly M. et. al. // Biomacromolecules. American Chemical Society. 2017. V. 18. № 2. P. 551–561.
6. Kamada K., Namikawa T., Senatore S. et. al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 15. P. 5219–5232.
7. Zhang X., Tian Y., Li Z. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. № 44. P. 16397–16409.
8. Ni R., Villos A., Dean-Bean X. et. al. // Photoacoustics. 2021. V. 23. P. 100285.
9. Ran C., Xu X., Raymond S. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 42. P. 15257–15261.
10. Alberti D., Protti N., Franck M. et. al. // ChemMedChem. 2017. V. 12. № 7. P. 502–509.
11. Liu Y., Zhang C., Pan H., Li L., Yu Y., Liu B. // Asian J. Pharmat. Sci. 2021. V. 16. № 4. P. 419–431.
12. Collot M. // Materials Horizons. 2020. V. 8. P. 501–514.
13. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et. al. // J. Lumin. 2021. V. 235. P. 118043.
14. Martins M.G., Paiva T.F., Goulart J.S. et. al. // Polym. 2023. V. 273. P. 125870.
15. Ma. Q., Zhang Y., Jiao Y. et. al. // Analyst. 2021. V. 146. № 19. P. 5873–5879.
16. Karasev V.E., Korotkikh O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. P. 869–872.
17. Görlitz G., Hartmann H., Number B., Wolff J.A. // J. für praktische Chemie. 1999. Vol. 341, № 2. P. 167–172.
18. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Reutov V.A., Mirochnik A.G., Lim L.A. // Rus. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 8. P. 1800–1804.
19. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A., Isakov V.V. // Dyes and Pigments. 2014. V. 109. P. 181–188.
20. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // Polym. 2022. V. 256. P. 125255.
21. Kim E., Felouat A., Zaborova E. et. al. // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. № 4. P. 1311–1324.
22. Stefan B., Pozgan F., Kim E. et. al. // Dyes and Pigments. 2017. V. 141. P. 38–47.
23. Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A., Beloliptsev A.Y., Mirochnik A.G. // Spectrochim. Acta, Part A. 2023. V. 303. P. 123193.
24. Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et. al. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. № 3. P. 459–462.

INVESTIGATION OF THE SPECTRAL PROPERTIES OF POYMERIC LUMINESCENT COMPOSITIONS DOPED WITH BORON DIFLUORIDE CURCUMINOIDS

A. I. Shchelokov^{a*}, A. A. Khrebtov^{a,b}, E. V. Fedorenko^b, A. G. Mirochnik^b

^aFar Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

^bRussia Institute of Chemistry, Far Eastern Branch,
Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

*E-mail: shchelokov.ai@dvyfu.ru

Polymeric luminescent compositions based on polystyrene and polycarbonate doped with boron difluoride curcuminoids with different substituents in the phenyl ring have been synthesized. The influence of substituents, polymer matrix and phosphor concentration on the spectral properties of polymer compositions has been studied. It was found that the influence of the electron-donating power of the luminophore substituents on the emission characteristics of the films is similar to that of the solutions. Films doped with alkyl substituents (**1a–5a**) do not change their emission characteristics when the polymer matrix is changed, while compositions doped with **6a** are characterised by positive solvatochromism. For all films, a bathochromic shift of luminescence is observed when the luminophore concentration is increased to 0.5%. The films doped with **6a** were found to exhibit delayed fluorescence.

Keywords: boron difluoride curcuminoids, polymeric luminescent compositions, luminescence, solvatochromism, excimers, exciplexes, spectroscopy, delayed fluorescence

REFERENCES

1. *Liu C.L., Chen Y., Shelar D.P. et. al.* // J. mater. Chem. 2014. V. 2. № 28. P. 5471–5478.
2. *Zhang J., Chen O., Fan Y. et. al.* // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 193. P. 109500.
3. *Mohammed F., Rashid-Doubell F., Cassidy S., Henari F.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 183. P. 439–450.
4. *Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V. et. al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2023. V. 291. P. 122319.
5. *Kerr C., DeRossa C., Daly M. et. al.* // Biomacromolecules. American Chemical Society. 2017. V. 18. № 2. P. 551–561.
6. *Kamada K., Namikawa T., Senatore S. et. al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 15. P. 5219–5232.
7. *Zhang X., Tian Y., Li Z. et. al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. № 44. P. 16397–16409.
8. *Ni R., Villos A., Dean-Bean X. et. al.* // Photoacoustics. 2021. V. 23. P. 100285.
9. *Ran C., Xu X., Raymond S. et. al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 42. P. 15257–15261.
10. *Alberti D., Protti N., Franck M. et. al.* // ChemMedChem. 2017. V. 12. № 7. P. 502–509.
11. *Liu Y., Zhang C., Pan H., Li L., Yu Y., Liu B.* // Asian J. Pharmat. Sci. 2021. V. 16. № 4. P. 419–431.
12. *Collot M.* // Materials Horizons. 2020. V. 8. P. 501–514.
13. *Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et. al.* // J. Lumin. 2021. V. 235. P. 118043.
14. *Martins M.G., Paiva T.F., Goulart J.S. et. al.* // Polym. 2023. V. 273. P. 125870.
15. *Ma. Q., Zhang Y., Jiao Y. et. al.* // Analyst. 2021. V. 146. № 19. P. 5873–5879.
16. *Karasev V.E., Korotkikh O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. P. 869–872.
17. *Görlitz G., Hartmann H., Number B., Wolff J.* // J. für praktische Chemie. 1999. Vol. 341, № 2. P. 167–172.
18. *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Reutov V.A., Mirochnik A.G., Lim L.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 8. P. 1800–1804.
19. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A., Isakov V.V.* // Dyes and Pigments. 2014. V. 109. P. 181–188.
20. *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G.* // Polym. 2022. V. 256. P. 125255.
21. *Kim E., Felouat A., Zaborova E. et. al.* // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. № 4. P. 1311–1324.
22. *Stefan B., Pozgan F., Kim E. et. al.* // Dyes and Pigments. 2017. V. 141. P. 38–47.
23. *Fedorenko E.V., Lyubykh N.A., Khrebtov A.A., Beloliptsev A.Y., Mirochnik A.G.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2023. V. 303. P. 123193.
24. *Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et. al.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. № 3. P. 459–462.

УДК 66.017, 541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
СТРУКТУРУ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВРЕМЕНА ЖИЗНИ
ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)**

© 2024 г. В. В. Ракитин¹, М. В. Гапанович^{1,2*}, Д. С. Луценко^{1,2}, В. Б. Назаров¹,
А. В. Станчик³, В. Ф. Гременок³, А. В. Кобыляцкий³

¹Федеральный исследовательский центр

проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр

НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Республика Беларусь

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

В данной работе серия порошков твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) была получена методом твердофазного синтеза. Комбинацией методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлена однофазовая тетрагональная структура образцов (пространственная группа I-42d). При этом показано, что параметры их кристаллической решетки не соответствуют закону Вегарда до $x \approx 0.4$. Установлено, что ширина запрещенной зоны образцов также меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает. Исследование спектров низкотемпературной люминесценции и спадов микроволновой фотопроводимости показало, что для серий образцов с x от 0 до ≈ 0.4 , а затем на участке с $x > 0.4$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

Ключевые слова: $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, времена жизни фотогенерированных носителей тока, легирование, структура, свойства

DOI: 10.31857/S0023119324050032 EDN: TYCDTS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с развитием экологически чистой водородной энергетики к фотоэлектрохимическим ячейкам в качестве источников получения топлива возник большой интерес. Для прямого разложения воды под действием света могут использоваться как фотоактивные аноды, так и катоды. При этом оптимально использование катодов ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке. Для осуществления разложения воды под действием света

в фотоэлектрохимической ячейке необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводникового фотокатода превышала 1.23 эВ, при этом оптимальным значением является ≈ 1.7 эВ [1, 2]. Эффективность данного процесса может превышать 20% при использовании эпитаксиальных слоев полупроводников группы III–V. Однако такие фотокатоды весьма дорогие, к тому же они содержат токсичный элемент мышьяк в своем составе. Альтернативой данным материалам являются тонкие (1–2 мкм) пленки соединения группы I–III–VI,

имеющие структуру халькопирита. Особый интерес представляет CuGaSe_2 с $E_g = 1.68$ эВ, поскольку он не содержит редкого и востребованного в промышленности индия в своем составе, а также AgGaSe_2 с $E_g = 1.6–1.8$ эВ [3].

В работе [4] впервые показана возможность применения тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) для создания фотокатодов для генерации водорода. Длительное тестирование показало морфологические изменения на поверхности электрода, но без существенных изменений химического состава пленки.

В работе [5] продемонстрировано, что высокие плотности фототока порядка $18–27$ mA/cm^2 могут быть достигнуты для фотокатодов CIGS и CuGaSe_2 в 0.5 М растворе серной кислоты. При этом во время испытания фотоэлектрохимической ячейки не наблюдалось серьезной деградации.

Якобссон и др. [6] показали, что свойство фотокатода CIGS можно значительно улучшить, используя твердотельный p – n -переход для разделения зарядов и катализатор для поверхностной реакции. Фототок 6 mA/cm^2 был продемонстрирован при восстановлении воды. Однако стабильность фотокатода CIGS в воде оказалась неудовлетворительной. Похожий результат продемонстрировали и авторы работы [7]. Ими сообщается, что химически осажденный слой CdS значительно увеличивает фототок в фотокатоде CuGaSe_2 . Авторы сделали предположение, что это связано с разделением зарядов, вызванным поверхностным p – n -переходом с соответствующим выравниванием энергетических уровней и поглощением дополнительных фотонов сульфидом кадмия.

В работе [8] сравнивалась активность фотокатодов на основе CIGS в 0.1 М растворе Na_2SO_4 при различных значениях pH, и электролит с pH 9.5 оказался оптимальным.

Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов AgGaSe_2 – CuGaSe_2 впервые показана в работе [9]. Авторами было установлено, что фотокатоды на основе таких твердых растворов, в которых $\approx 5\%$ меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению с аналогами на основе CuGaSe_2 . При этом не наблюдается их существенной деградации в течение длительного времени, в отличие от фотокатодов на основе CIGS, использовавшихся в работе [6].

В теоретической работе [10] исследовалось перспективность применения соединения AgGaSe_2 в качестве фотокатодов. Результаты расчетов показали, что ширина запрещенной зоны данного

соединения является подходящей для фоторазложения воды. При этом показано, что частичное замещение серебра медью приводит к уменьшению значения E_g .

Таким образом, можно заключить, что твердые растворы AgGaSe_2 – CuGaSe_2 со структурой халькопирита более перспективны для создания фотокатодов для генерации водорода, чем CIGS, однако они остаются при этом недостаточно изученными. В частности, мало данных о структуре данного материала и влиянии ее на оптические и электрофизические свойства.

Поскольку процесс разложения воды на таких фотокатодах происходит с участием фотогенерированных электронов, один из ключевых факторов, влияющих на эффективность данного процесса — времена жизни носителей тока. Ранее нами было установлено, что частичное замещение меди серебром в CuGaSe_2 может приводить к увеличению данных времен [11].

В данной работе представлено более детальное исследование влияния состава твердых растворов AgGaSe_2 – CuGaSe_2 на их кристаллическую структуру, оптические свойства и времена жизни фотогенерированных носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x = 0, 0.3, 0.46, 0.63, 1$) были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах из элементарных: меди, серебра, галлия и серы (чистота 4N). Синтез осуществлялся в несколько этапов. На первом этапе из элементов были получены тройные соединения CuGaSe_2 и AgGaSe_2 :



Отжиг проводился при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. На втором этапе, после гомогенизации полученных соединений в агатовой ступке, требуемые количества тройных соединений заново спекались в вакуумированных кварцевых ампулах при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 100 ч для получения твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$:



Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование структуры и фазового состава порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ проводилось комбинацией методов рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalitical Aeris (излучение $\text{Cu-K}\alpha$)

и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) с помощью Bruker Senterra micro-Raman system (излучение 532 нм). Определение параметров кристаллической решетки порошков осуществлялось при помощи комплекса программного обеспечения WinXPoW®. Дефектная структура исследовалась методом низкотемпературной люминесценции при 77 К.

Запись спектров отражения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC в диапазоне длин волн 300–2000 нм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА

На рис. 1а представлены рентгенограммы порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ с различным содержанием серебра и меди. Из представленных рентгенограмм видно, что с увеличением содержания серебра в порошках положение основных пиков смещается в сторону меньших углов. Особенно это заметно для самой яркой линии (112) и (220)/(204) и (312)/(116). По-видимому, это связано с различным радиусом ионов меди и серебра.

Все полученные образцы являются однофазными, с тетрагональной структурой пространственной группы $I-42d$. Положение основных линий хорошо согласуется с литературными данными для крайних составов порошков CuGaSe_2 и AgGaSe_2 [12–15].

На рис. 1б представлены зависимости параметров кристаллической решетки a , c и V

от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Из рисунка видно, что зависимости параметров a и V нелинейные, наблюдается резкое изменение при переходе от образцов CuGaSe_2 к образцам твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Для параметра c наблюдается незначительное уменьшение с ростом концентрации серебра в порошках. Таким образом, для твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ не выполняется закон Вегарда и можно предположить, что другие свойства образцов твердых растворов также могут меняться нелинейно. Похожая нелинейная зависимость на всем участке концентраций для объемных образцов и пленок $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ описывается в работе [16]: параметр c на начальном этапе практически не меняется и устанавливается на уровне 11.03 Å, затем с увеличением содержания серебра начинает немного уменьшаться. Для параметра a наблюдается линейное увеличение с 5.62 до 5.70 Å только для области $0 \leq x \leq 0.38$. Такие зависимости параметров a и c , по-видимому, возникают из-за того, что атомы серебра встраиваются в кристаллическую подрешетку меди, а не галлия. Из-за большего атомного и ионного радиусов серебра по сравнению с медью [17] решетка расширяется в направлении оси параметра a , а не оси параметра c .

Данные спектроскопии КР

Для подтверждения структуры, установленной методом РФА, был проведен дополнительный анализ спектроскопии КР. На рис. 2 представлены спектры КР для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, которые действительно указывают на наличие фаз CuGaSe_2

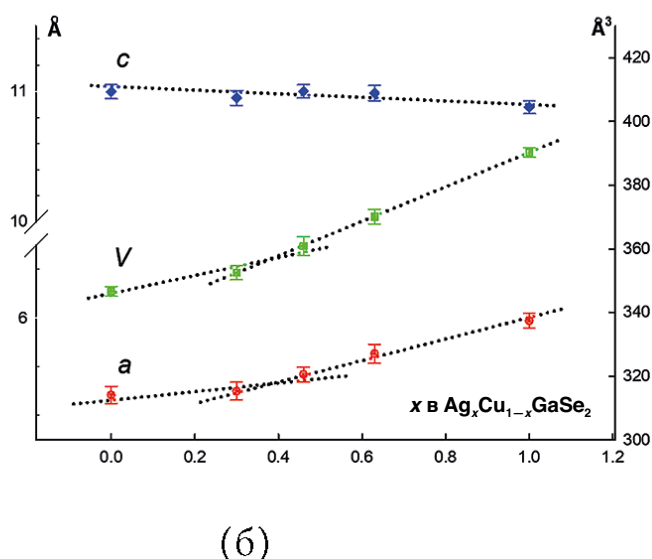
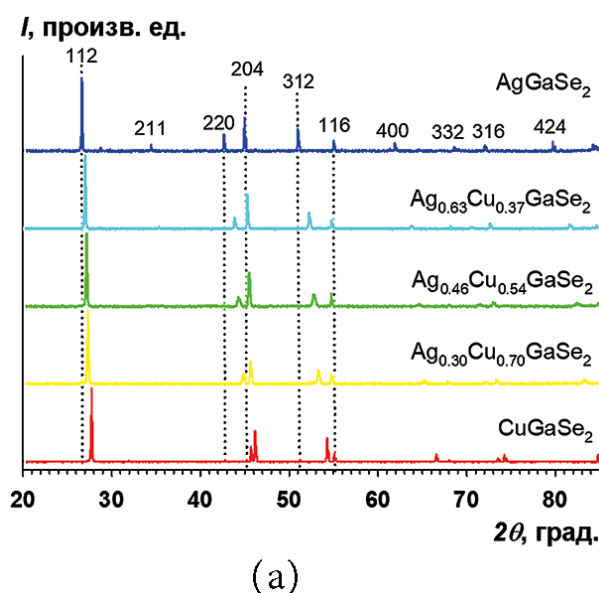


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (а) и зависимости параметров кристаллической решетки a , c и V от содержания серебра (б).

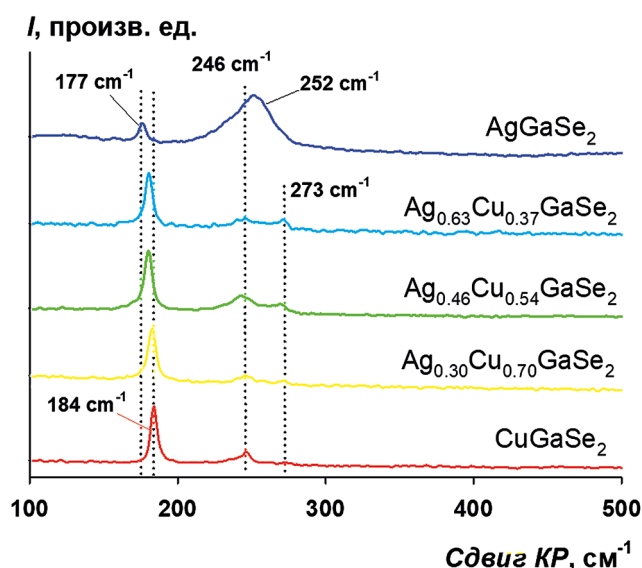


Рис. 2. Спектры КР для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

и AgGaSe_2 . Положения основных пиков для крайних составов были взяты на основе литературных данных и хорошо согласуются с ними [18, 19]. Видно, что положение основного пика плавно сдвигается в сторону меньших энергий при переходе от одного крайнего состава CuGaSe_2 (184 см^{-1}) к другому AgGaSe_2 (177 см^{-1}).

Положение основных пиков при 184 и 177 см^{-1} относится к моде A_1 , которая отвечает за движение атома селена относительно атомов меди или серебра, находящихся в покое. Менее яркие пики с максимумами около 246 и 273 см^{-1} относятся к модам B_2 различного типа и отвечают в основном за движением катионов галлия относительно атома селена, поэтому с ростом концентрации серебра в порошках их положение меняется не так значительно.

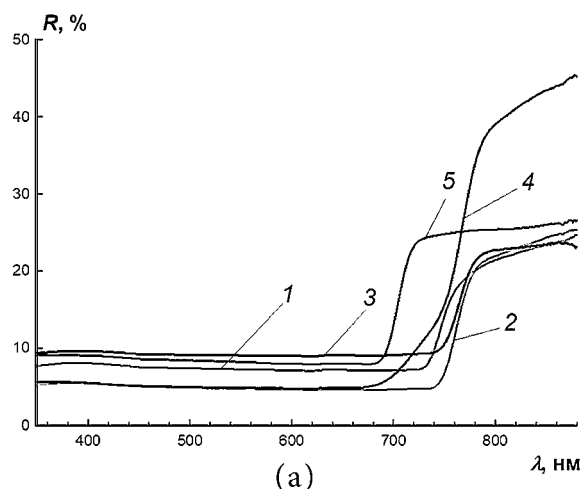
Определение ширины запрещенной зоны в порошках

На рис. 3а представлены исходные спектры отражения. Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) оптические спектры перестраивались в координатах Тауца для прямозонных полупроводников ($[h\nu Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$) (рис. 3б). Для оценки коэффициента поглощения из спектров отражения использовалось уравнение Кубелки–Мунка:

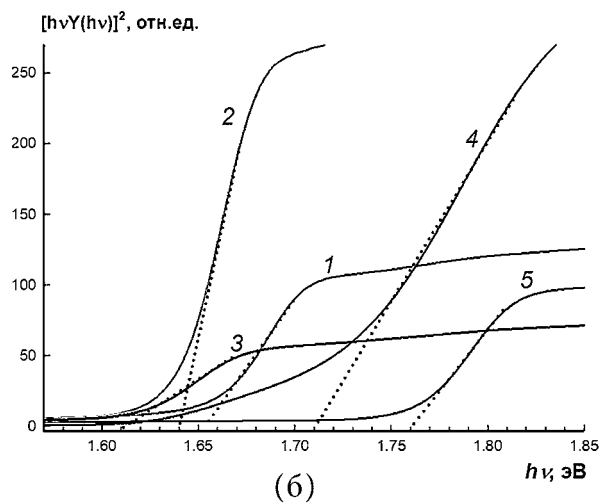
$$Y(h\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (4)$$

где R — коэффициент отражения, α — коэффициент поглощения.

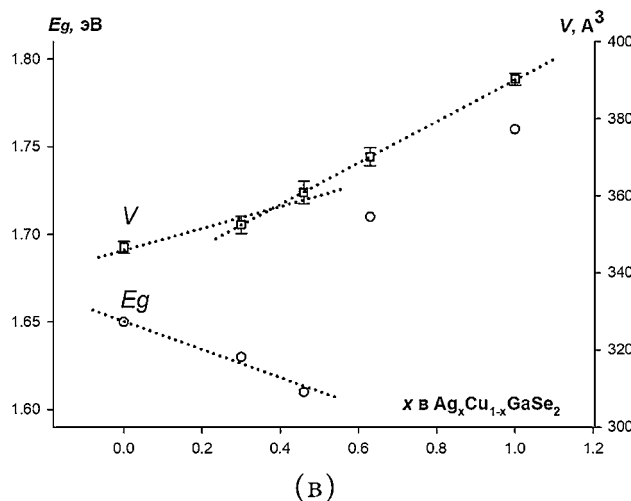
На рис. 3в представлены зависимости ширины запрещенной зоны E_g и объема элементарной ячейки V в зависимости от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Из рис. 3в видно,



(а)



(б)



(в)

Рис. 3. Спектры отражения (а) и спектры поглощения в координатах Тауца (б): 1 — CuGaSe_2 , 2 — $\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$, 3 — $\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$, 4 — $\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$, 5 — AgGaSe_2 . Зависимости ширины запрещенной зоны E_g и объема элементарной ячейки V от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (в).

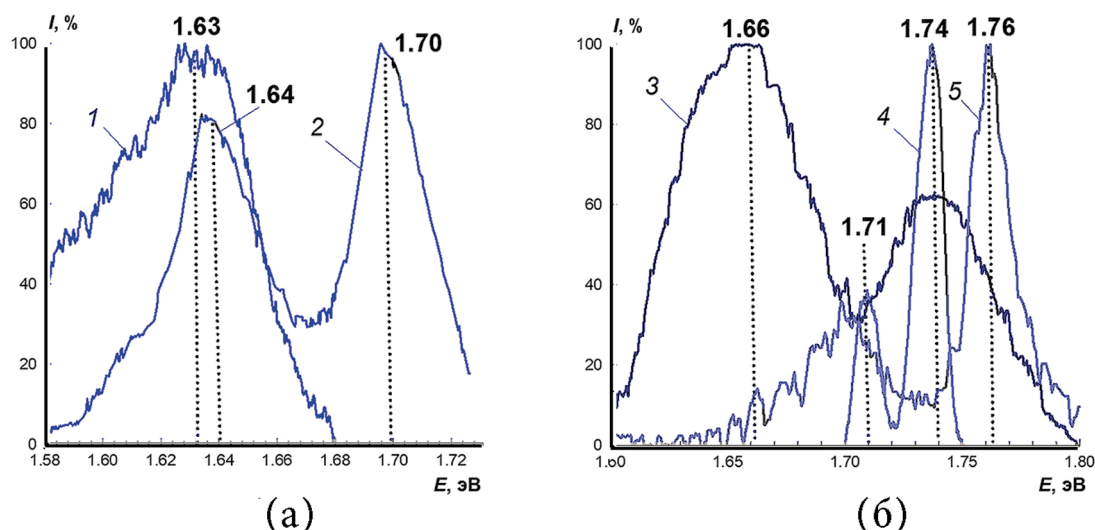


Рис. 4. Спектры люминесценции при $T = 77$ К для $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$: 1 – CuGaSe_2 , 2 – $\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$, 3 – $\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$, 4 – $\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$, 5 – AgGaSe_2 .

что E_g при увеличении x сначала уменьшается, а затем растет. Такая аномалия была предсказана в теоретической работе [20], она обусловлена различием в атомных радиусах Cu и Ag и отталкиванием уровней между анионными и катионными p - и d -орбиталями, соответственно. Если учесть, что параметры кристаллической решетки также меняются нелинейно, можно предположить, что и другие свойства $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, должны меняться немонотонно в диапазоне $0 \leq x \leq 1$. При этом плавное изменение свойств можно ожидать независимо на участке для значений x менее и более ≈ 0.4 .

Спектры низкотемпературной люминесценции

Для изучения дефектной структуры были получены низкотемпературные спектры люминесценции (77 К) для образцов с малыми значениями x и большими значениями x (рис. 4а и б соответственно).

Кривая 1 соответствует образцу CuGaSe_2 и содержит один ярко выраженный максимум при $E = 1.63$ эВ. При внесении серебра на спектрах порошков смешенного состава появляется дополнительный пик. Кривая 5 соответствует крайнему составу AgGaSe_2 и содержит два пика при 1.70 и 1.76 эВ. Значения максимумов приведены в табл. 1. При этом наблюдается постепенное снижение интенсивности пика E_1 и увеличение таковой для E_2 .

По-видимому, первый пик соответствует глубокому акцепторному уровню, второй – межзонному переходу или мелкому донорному уровню. При этом экситонных пиков, которые однозначно могли свидетельствовать о межзонном переходе на спектрах, не наблюдалось. Однако если эти пики

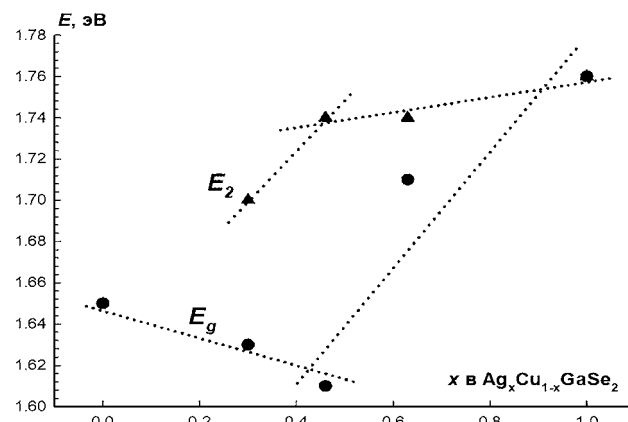


Рис. 5. Зависимости максимума пика E_2 при 77 К из табл. 1 и ширины запрещенной зоны E_g , определенных из спектров отражения при комнатной температуре, от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

Таблица 1. Значения максимумов E_1 и E_2 на спектрах люминесценции для порошков $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$

Образцы	E_1 , эВ (77 К)	I , %	E_2 , эВ (77 К)	I , %
CuGaSe_2	1.63	100	—	—
$\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.64	80	1.70	100
$\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$	1.66	100	1.74	62
$\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$	1.71	38	1.74	100
AgGaSe_2	1.70	32	1.76	100

соответствуют межзонному переходу, то кривая зависимости максимума данных пиков от состава должна иметь такой же ход, как и аналогичная зависимость ширины запрещенной зоны при комнатной температуре. На рис. 5 представлены

зависимости максимума пика E_2 при 77 К и ширины запрещенной зоны E_g , определенных из спектров отражения при комнатной температуре, от содержания серебра в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

Бóльшие значения энергии для пика E_2 по сравнению с E_g , измеренной при комнатной температуре, обусловлены температурным эффектом увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника при уменьшении температуры. Например, по данным работы [21] для AgGaSe_2 характерно значение $E_g = 1.824$ эВ при 4 К. Как видно из рис. 5, ход кривых отличается существенным образом. Поэтому можно предположить, что пик E_2 обусловлен не межзонным переходом, а мелким донорным уровнем. По данным работы [22] для спектров AgGaSe_2 , записанных при $T = 4$ К, наблюдаются пики с максимумами $E = 1.724$ эВ, отвечающий вакансиям селена V_{Se} , и $E = 1.764$ эВ, отвечающий катионным вакансиям V_{cat} . При этом авторы работ [23, 24] предполагают, что оба уровня дефектов являются акцепторами с энергией активации 15 и 50 МэВ соответственно. Можно предположить, что наблюдаемые нами пики E_1 и E_2 (табл. 1) на спектрах люминесценции для $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ отвечают тем же дефектам. При этом, как видно из рис. 5 и табл. 1, сначала наблюдается смещение пика E_2 в область высоких энергий до $x \approx 0.4$, после чего его положение меняется незначительно. Это может быть связано с немонотонным изменением структуры образцов. При этом если учесть, что интенсивность пика E_1 постепенно уменьшается, а интенсивность E_2 растет, можно предположить, что при увеличении содержания серебра происходит замещение V_{Se} — глубоких акцепторных уровней мелкими донорными уровнями, такими как V_{cat} .

В литературе имеются сведения о низкотемпературной люминесценции монокристаллов CuGaSe_2 , полученных методом химического транспорта. Например, в работе [25] для спектров при $T = 2$ К наблюдалось два типа люминесценции. Для первого была характерна одна линия с максимумом около 1.675 эВ, который авторы идентифицировали как переход электрона из связанного состояния в свободное. Для второго типа спектров наблюдались еще три дополнительные пика: с максимумом около 1.725 эВ, который отвечает за межзонный переход, при 1.710 эВ, отвечающий так же как в первом случае за переход электрона из связанного состояния в свободное, и при 1.640 эВ, который авторы идентифицируют как фононную реплику. В работе [26] при изучении порошков нелегированной системы CuGaSe_2 методом низкотемпературной люминесценции при 10 К авторы выделяют преобладающее излучение при $E = 1.67$ эВ, что хорошо согласуется

с работой [25] и также объясняется переходом от свободного состояния к связанному, которое характеризуется вакансиями меди. При этом наблюдаемый нами пик с максимумом 1.63 эВ на спектре низкотемпературной люминесценции CuGaSe_2 в литературе не описан. Также стоит отметить, что монокристаллы CuGaSe_2 , описанные в работах [25, 26], были получены методом химического транспорта с использованием галогенсодержащих газов-носителей. Поэтому наблюдаемые авторами пики на спектрах могут быть обусловлены уровнями, которые создают галогены в запрещенной зоне CuGaSe_2 . Можно предположить, что, как и в случае твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, пик $E_1 = 1.63$ эВ на спектре 1 рис. 4а обусловлен вакансиями селена V_{Se} .

Влияние дефектной структуры на времена жизни фотогенерированных носителей тока

Как было нами показано ранее в кратком сообщении [11], при переходе от CuGaSe_2 к AgGaSe_2 характеристические времена спада микроволновой фотопроводимости увеличиваются. Детальный анализ экспериментальных данных показал, что практически все спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались двумя экспоненциальными компонентами: “быстрой” и “медленной”. В табл. 2 приведены сводные экспериментальные данные по характеристическим временам спадов “быстрой” и “медленной” компонент микроволнового фотоотклика, полученные нами в работе [11].

Таблица 2. Времена спада фотооткликов в порошках $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ [11]

Образец	t_f , ns	t_s , ns
CuGaSe_2	8 ± 5	—
$\text{Ag}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	12 ± 5	680 ± 20
$\text{Ag}_{0.46}\text{Cu}_{0.54}\text{GaSe}_2$	6 ± 5	—
$\text{Ag}_{0.63}\text{Cu}_{0.37}\text{GaSe}_2$	10 ± 5	850 ± 20
AgGaSe_2	12 ± 5	910 ± 20

Данные в таблице разделены на две части: для малых значений x до 0.4 и больших значений до 1. На указанных участках наблюдалось линейное изменение E_g . Из таблицы видно, что для каждого участка характерно увеличение времени быстрой компоненты при возрастании концентрации серебра в порошках. Как следует из данных по низкотемпературной люминесценции, при увеличении содержания серебра в порошках для каждой из серий образцов происходит замещение глубоких акцепторных уровней мелкими донорными. Таким образом, увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока

может быть обусловлено уменьшением глубины и количества ловушек для носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза синтезирована серия твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ с $x = 0; 0.3; 0.46; 0.63; 1$. Установлено, что структура всех полученных образцов тетрагональная (пространственная группа $I-42d$), при этом параметры их кристаллической решетки не соответствуют закону Вегарда до $x \approx 0.4$. Таким образом, изменение свойств твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на данном участке составов должно быть также различным, что подтверждается зависимостями ширины запрещенной зоны, низкотемпературной люминесценции и времен жизни фотогенерированных носителей тока от состава порошков. Установлено, что E_g образцов меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает, что подтверждают теоретические расчеты в работе [20].

Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и времязрешенной микроволновой фотопроводимости показано, что для серий образцов с x от 0 до ≈ 0.4 , а затем на участке с $x > 0.4$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока. Наблюдаемое явление, по видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к. ф.-м. н. Е.В. Рабенюк за консультации и интерпретацию данных по времязрешенной микроволновой фотопроводимости, к. х. н. Д.В. Корчагина и к. ф.-м. н. Г.Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм, и к. ф.-м. н. Д.М. Седловца за предоставление спектров КР.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке к. РНФ (Соглашение № 24_43_10003) и БРФФИ (грант № T23РНФМ-029) с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972.
2. Barreto L., Makihiro A., Riahi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 267.
3. Chen Y., Feng X., Liu M. et al. // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
4. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005. V. 88. P. 145.
5. Marsen B., Dorn S., Cole B. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 974:0974_CC09–05.
6. Jacobsson T.J., Platzner-Björkman C., Edoff M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 15027.
7. Moriya M., Minegishi T., Kumagai H. et al. // J. American Chemical Society. 2013. V. 135. № 10. P. 3733.
8. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K. et al. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 851.
9. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16 P. 6167.
10. Huang D., Persson C., Ju Z. et al. // EPL: A letters journal exploring the frontiers of Physics. 2014. V. 105. № 3. P. 37007.
11. Rabenok E.V., Gapanovich M.V. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 2. P. 174.
12. Barman B., Handique K.C., Kalita P.K. // Materials Letters. 2024. V. 357. № 15. P. 135638.
13. Ikeda S., Fujita W., Katsube R. et al. // Electrochimica Acta 2023. V. 454. P. 142384.
14. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 5999.
15. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2011. V. 257 P. 5731.
16. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 361. P. 130.
17. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. // Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Germany, Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 508 p.
18. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 5904.
19. Cui Y., Roy U.N., Bhattacharya P. et al. // Solid State Communications. 2010. V. 150. P. 1686.
20. Chen S., Gong X.G., Wei S.H. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 205209.
21. Nigge K.M., Baumgartner F.P., Bucher E. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. V. 43. P. 335.
22. Artus L., Bertrand Y. // Solid State Comm. 1987. V. 61. P. 733.
23. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 6961.
24. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. P. 155.
25. Schon J.H., Riazi-Nejad H., Kloc Ch. et al. // Journal of Luminescence. 1997. V. 72–74. P. 118.
26. Weiss T., Birkholz M., Saad M. et al. // Journal of Crystal Growth. 1999. V. 198/199. P. 1190.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE, THE OPTICAL PROPERTIES AND THE LIFETIME OF PHOTOGENERATED CURRENT CARRIERS IN $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) SOLID SOLUTIONS

V. V. Rakitin^a, M. V. Gapanovich^{a,b,*}, D. S. Lutsenko^{a,b}, V. B. Nazarov^a, A. V. Stanchik^c,
V. F. Gremenok^c, A. V. Koblyatskiy^c

^aFederal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
RAS, Chernogolovka, Russia

^bMoscow State University, Moscow, Russia

^cState Scientific and Production Association, Scientific-Practical Materials Research Center
of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

*E-mail: gmw1@mail.ru

In this paper, a series of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution powders were prepared by solid-phase synthesis. The single-phase tetragonal structure of the samples (space group I-42d) was determined by a combination of X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. It is shown that their lattice parameters do not conform to the Vegard's law up to $x \approx 0.4$. It is found that the width of the forbidden band of the samples also changes nonlinearly: first decreases and then increases. The study of the spectra of low-temperature luminescence and microwave photoconductivity decay has shown that for a series of samples with x from 0 to ≈ 0.4 , and then at the section with $x > 0.4$, an increase in the lifetime of photogenerated current carriers in $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ powders is characteristic. The observed phenomenon seems to be due to the replacement of deep traps for charge carriers, such as selenium vacancies, by smaller cationic vacancies.

Keywords: $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$, lifetime of photogenerated current carriers, doping, structure, properties

REFERENCES

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972.
2. Barreto L., Makihira A., Riahi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 267.
3. Chen Y., Feng X., Liu M. et al. // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524.
4. Valderrama R.C., Sebastian P.J., Enriquez J.P. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005. V. 88. P. 145.
5. Marsen B., Dorn S., Cole B. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 974:0974_CC09–05.
6. Jacobsson T.J., Platzer-Björkman C., Edoff M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 15027.
7. Moriya M., Minegishi T., Kumagai H. et al. // J. American Chemical Society. 2013. V. 135. № 10. P. 3733.
8. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K. et al. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 851.
9. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 6167.
10. Huang D., Persson C., Ju Z. et al. // EPL: A letters journal exploring the frontiers of Physics. 2014. V. 105. № 3. P. 37007.
11. Rabenok E.V., Gapanovich M.V. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 2. P. 174.
12. Barman B., Handique K.C., Kalita P.K. // Materials Letters. 2024. V. 357. № 15. P. 135638.
13. Ikeda S., Fujita W., Katsube R. et al. // Electrochimica Acta 2023. V. 454. P. 142384.
14. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 5999.
15. Karaagac H., Parlak M. // Applied Surface Science. 2011. V. 257 P. 5731.
16. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 361. P. 130.
17. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. // Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Germany, Berlin: Walter de Gruyter, 1985. 508 p.
18. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 5904.
19. Cui Y., Roy U.N., Bhattacharya P. et al. // Solid State Communications. 2010. V. 150. P. 1686.
20. Chen S., Gong X.G., Wei S.-H. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 205209.
21. Nigge K.-M., Baumgartner F.P., Bucher E. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. V. 43. P. 335.
22. Artus L., Bertrand Y. // Solid State Comm. 1987. V. 61. P. 733.
23. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 6961.
24. Schon J.H., Baumgartner F.P., Arushanov E. et al. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. P. 155.
25. Schon J.H., Riaz-Nejad H., Kloc Ch. et al. // Journal of Luminescence. 1997. V. 72–74. P. 118.
26. Weiss T., Birkholz M., Saad M. et al. // Journal of Crystal Growth. 1999. V. 198/199. P. 1190.

УДК 544.54, 539.1.044, 547.39

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРФОСФАТА 2,4_ДИЭТИЛ-9_ОКСО-10-(4_ГЕПТИЛ-ОКСИФЕНИЛ)-9Н-ТИОКСАНТЕНОНА И ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛОВ КАК ФОТОИНИЦИАТОРЫ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

©2024 г. Д. И. Деревянко^{1,2*}, В. В. Шелковников^{1,3}, В. Ю. Ковальский⁴

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: Derevyanko@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Разработана фотоиницирующая система на основе комплекса с переносом заряда (КПЗ) между катионной производной сульфониевой соли, синтезированной на основе тиоксантен-9_она и гетероциклических азот- и серосодержащих донорных соединений производных тиазолов. Выявлено, что полосы поглощения сформированных КПЗ лежат в синей области видимого спектра, а наличие фенольного кольца, находящегося в сопряжении с тиазольным фрагментом, приводит к гиперхромному эффекту в спектре поглощения комплексов. Молекулярный состав КПЗ 1:1 был подтвержден применением методом изомольных серий. Модифицированное уравнение Бенеша–Гильдебранда использовалось для расчета константы комплексообразования (K_{as} (278 К) = 48.1 л/моль). С помощью уравнения Вант-Гоффа были рассчитаны термодинамические параметры: энтальпия ($\Delta H = -11.5$ кДж/моль), энтропия ($\Delta S^\circ = -9.3$ Дж/моль·К) и энергия Гиббса ($\Delta G^\circ = -8.95$ кДж/моль). Согласно отрицательному изменению энтальпии реакция образования КПЗ является экзотермическим процессом. Сформированные комплексы обладают фоточувствительностью в спектральной области полосы переноса заряда (400–500 нм), что позволяет использовать их в качестве сенситизаторов голографических фотополимерных материалов для записи голограмм лазерным излучением $\lambda = 457$ нм с высокой дифракционной эффективностью $\approx 75\%$.

Ключевые слова: фотоиницирующие системы, комплексы с переносом заряда, полимеризация, отражательные голограммы

DOI: 10.31857/S0023119324050045 EDN TYAOPA

ВВЕДЕНИЕ

Реакция фотополимеризации имеет широкое распространение для создания покрытий, микроэлектронных и оптических компонент, элементов 3D-печати и т. д. [1–5]. Фотополимерные материалы состоят из мономера, который включает реакционноспособные группы для реакции полимеризации, и фотоинициатора, который активирует

реакцию полимеризации. Широко используются акрилатные и метакрилатные мономеры [6–9]. Соли фенотиазиния, сульфония, йодония, хинолиния и др. используются в качестве фотоинициаторов в УФ-области [10–14]. Фотополимеризация в видимой области является актуальной при голографической записи, создании печатных форм, в схемах лазерно-индуцированного

3D-отверждения и др. [15–19]. Для обеспечения спектральной чувствительности фотополимеров известны двух- и трехкомпонентные фотоиницирующие системы краситель–соинициатор [20].

Перспективным направлением является использование фотоиницирующих систем на основе комплексов с переносом заряда [21]. Состояние переноса заряда можно качественно описать как результат переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора. Разница между ВЗМО и НСМО в КПЗ может становиться меньше по энергии, чем в исходных молекулах, что приводит к поглощению в длинноволновой области [22]. Однако не все КПЗ выполняют роль фотоинициаторов. Широкое распространение в качестве акцепторов в светочувствительных КПЗ получили соли йодония и сульфония [23, 24]. Соли сульфония обладают большей термической стойкостью, по сравнению с солями йодония, способны инициировать катионную и свободнорадикальную фотополимеризации. Отметим, что не все соли сульфония обладают способностью выступать в качестве акцептора электрона в реакции комплексообразования. Например, использование сульфониевой соли тиантрена в качестве акцептора показало, что взаимодействие с ароматическими аминами не приводит к образованию КПЗ [25].

Широкое распространение в качестве доноров электронов в КПЗ получили N-ароматические амины, например 4-N, N-триметиланилин, 3-(диметиламино)бензиловый спирт, N,N-диизобутиланилин, N,N-диизопропиланилин и т. д. [23–25]. В работах [26, 27] показано, что производные тиазолов могут выступать в роли слабых доноров электронов, однако исследование их реакционной способности в образовании КПЗ ранее не проводили.

Целью данной работы является выявление образования КПЗ между солью сульфония гексафторфосфата 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептил-оксифенил)-9H-тиоксантенона и некоторыми тиазолами, расчет структуры КПЗ квантово-химическим методом, определение термодинамических характеристик комплексообразования, скорости фотообесцвечивания, способности сенсibilизации при записи фотополимерных голограмм.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы соли сульфония и производных тиазолов приведены на рис. 1.

Спектры поглощения КПЗ

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре SD2000 (Avantes,

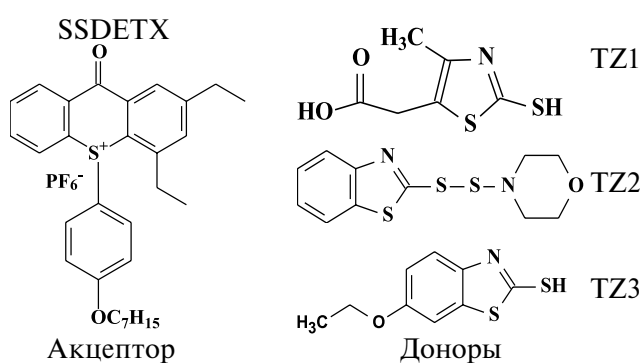


Рис. 1. Структурные формулы SSDETX – гексафторфосфата 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептил-оксифенил)-9H-тиоксантенона и производных тиазолов TZ1 – 2-меркапто-4-метил-5-тиазолуксусная кислота, TZ2 – 4-(2-бензотиазолилдитио)морфолин, TZ3 – 6-этокс-2-меркаптобензотиазол

Нидерланды). Длина кюветы составляла 1 см. Спектры поглощения растворов регистрировали при различных температурах (278–333 К) на спектрофотометре Cary-5000 (Varian, США).

Квантово-химические расчеты

Комплексы с переносом заряда рассматривались на уровне UB3LYP/6-311G теории функционала плотности (DFT). Исследование DFT проводилось с использованием пакета Gaussian 09 W [28] с помощью инструмента визуализации GaussView 5.0.8 ChemCraft. Для моделирования спектров электронного возбуждения было выполнено зависящее от времени DFT (TDDFT). Взаимодействия Ван-дер-Ваальса также учитывались с помощью эмпирической модели коррекции дисперсии D3 Гримма с затуханием Беккера-Джонсона (гауссово ключевое слово GD3BJ) [29].

Геометрия модельного комплекса переноса заряда [SSDET-X-TZs] КПЗ была оптимизирована путем поиска структуры с наименьшей энергией. Электронные спектры поглощения SSDETX, TZs и [SSDET-X-TZs] КПЗ оценивались с помощью TDDFT на уровне UB3LYP/6-311G для релаксированной геометрии, полученной на уровне UB3LYP/6-311G.

Приготовление фотополимерных слоев и запись голограмм с помощью лазерного излучения $\lambda = 457$ нм

Методика приготовления фоточувствительных слоев на основе полимерного связующего – ПВА и акриламидного мономера приведены в публикации [30]. Формирование голограмм осуществлялось с использованием двухпучковой схемы, подробно описанной в публикации [31]. Доза

облучения составила $E = 30 \text{ мДж/см}^2$. Определение характеристик записанных голограмм проводилось при использовании ранее разработанных методик и стендов [32].

Измерение степени конверсии двойных связей мономера методом ИК-спектроскопии

Были приготовлены пленки фотополимерных композиций с толщиной слоя 30 мкм на подложке КВr. Толщина слоя определялась интерферометрическим методом на интерферометре МИИ-4. ИК-спектры в области $2000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ зарегистрированы на FT-IR спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker до и после лазерного облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование возможности формирования КПЗ между солью сульфония SSDETX и TZs

Богатая или бедная электронами природа гетероароматического кольца может влиять на донорную способность компонента. Анелирование бензольного кольца с тиазольным гетероциклом в TZ2 и TZ3 дает небольшое увеличение гиперполяризуемости, что может привести к увеличению донорной способности соединений. В TZ3 с *p*-системой связан атом кислорода, этокси-группа в положении 6 2-меркаптобензотиазола увеличивает его электронодонорную способность. Таким образом, используемые в работе тиазольные гетероциклические соединения TZs обладают разным характером замещения тиазольного фрагмента, что может оказывать влияние на электронодонорную способность TZs в КПЗ. На рис. 2 показаны спектры поглощения в УФ и видимой областях растворов TZs, SSDETX и КПЗ на их основе в хлороформе.

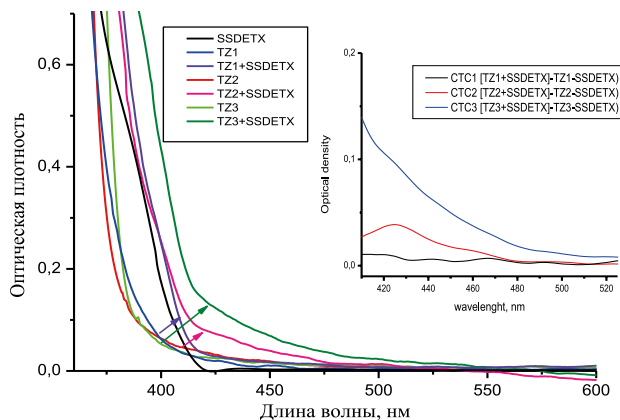


Рис. 2. Спектры поглощения доноров электронов производных тиазолов и их смесей с SSDETX. $C_{\text{wt}}[\text{Доноры}] = 3 \text{ мг}$ в смеси в 1 мл CHCl_3 . Смесь $\omega_{\text{wt.}\%} = 50\%$ (3 мг TZs + 3 мг SSDETX) в смеси в 1 мл CHCl_3 . На вставке приведены спектры поглощения $\{[\text{TZs} + \text{SSDETX}] - \text{SSDETX} - \text{TZs}\}$

Тиазолы характеризуются близкими электронными спектрами поглощения и обладают остаточным поглощением в области 400–500 нм. Добавление SSDETX к растворам TZs приводит к гиперхромному эффекту. Наименее заметное повышение оптической плотности в видимой области наблюдается для смеси $[\text{TZ1} + \text{SSDETX}]$. Более богатые электронами ароматические гетероциклы в TZ2, TZ3 обладают более высокой электронодонорной способностью, что приводит к более интенсивному окрашиванию растворов в желтый цвет. Наибольший батохромный сдвиг наблюдается в спектре $[\text{TZ3} + \text{SSDETX}]$.

Появление дополнительного поглощения в диапазоне 400–500 нм систем $[\text{TZs} - \text{SSDETX}]$ перспективно для записи оптических элементов с помощью голографических и литографических устройств с длиной волны лазерного излучения 405, 457, 473 нм.

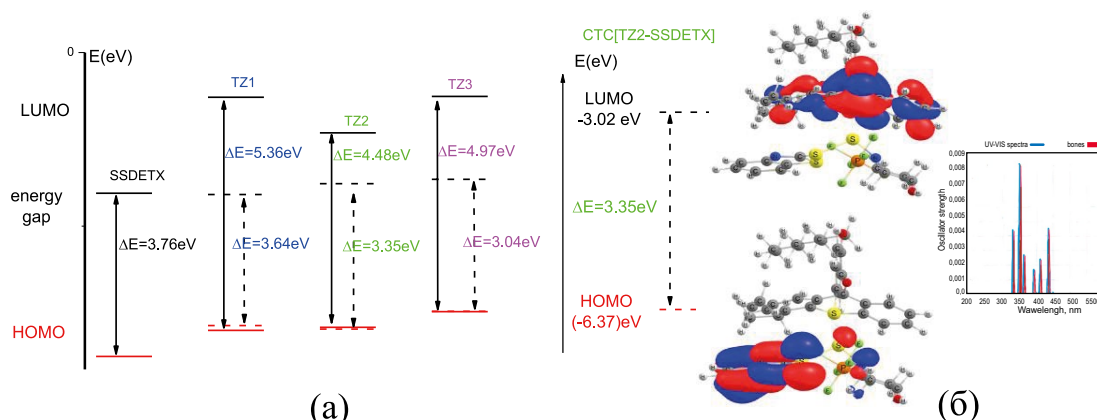


Рис. 3. (а) Граничные молекулярные орбитальные энергии для оптимизированных TZs и КПЗ $[\text{TZs} - \text{SSDETX}]$, (б) графические граничные молекулярные орбитальные энергии для оптимизированных КПЗ $[\text{TZ2/SSDETX}]$ и смоделированные переходы в UV–VIS спектрах КПЗ $[\text{TZ2/SSDETX}]$ методом TDDFT.

Квантово-химический расчет

Чтобы подтвердить образование КПЗ, была осуществлена оптимизация геометрии и смоделированы УФ-видимые спектры исходных молекул и молекул КПЗ (Table S1 и Figure S1). На рис. 3 приведены энергии их уровней, геометрия орбиталей и УФ-спектр для КПЗ [TZ2-SSDETХ].

Для всех рассчитанных [TZs-SSDETХ] как НСМО, так и ВЗМО расположены на двух разных молекулах, что подтверждает образование комплекса с переносом заряда между ними. В КПЗ [TZs-SSDETХ] НСМО расположена на SSDETХ (акцептор электронов), тогда как ВЗМО расположена на тиазольной группе TZ1 и фенилтиазольной группе для TZ2, TZ3 (донор электронов). Энергетическая щель между НСМО и ВЗМО в КПЗ меньше, чем у исходных TZs (≈ 5 эВ) или SSDETХ (3.76 эВ) по отдельности.

Акцепторные свойства SSDETХ связаны с карбонильной и сульфониевой частями, которые являются электроноакцепторными группами. Наименьшая разница энергетических уровней получена для КПЗ [TZ1-SSDETХ] $\Delta E = 3.76$ эВ, что близко к переходу в SSDETХ. Наличие электронодорного фенильного заместителя в TZ2 и TZ3, приводит к уменьшению $\Delta E_{\text{КПЗ [TZ2-SSDETХ]}} = 3.35$ эВ, и $\Delta E_{\text{КПЗ [TZ3-SSDETХ]}} = 3.04$ эВ, что характеризует появление поглощения в более длинноволновой области. Отметим, что в структуру молекулы TZ2 включен серосодержащий 4-дисульфанилморфоллин, а в молекуле TZ3 акцепторная метоксигруппа, которая делокализует электроны в тиазол-фенильном фрагменте TZ3.

Построенные спектры поглощения УФ-видимой области TZs и SSDETХ показывают отсутствие поглощения при длинах волн выше 502 нм. Первый электронный переход КПЗ [TZ2-SSDETХ] имеет $\lambda_{\text{max}} = 436.824$ ($f = 0.0045$), а для КПЗ [TZ3-SSDETХ] имеет $\lambda_{\text{max}} = 501.49$ ($f = 0.0103$). Расчетные данные подтвердили, что метоксигруппа приводит к делокализации электронной вероятности донорной карбозольной составляющей TZ3, в результате чего наблюдается наиболее выраженный гиперхромный эффект. Рассчитанные УФ-видимые спектры показывают, что КПЗ обладают поглощением в видимом диапазоне, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Стехиометрия молекулярного комплекса [SSDETХ-TZ3] КПЗ

Образование КПЗ в растворе можно представить как обратимую реакцию ассоциации-диссоциации, которую можно описать с помощью уравнения (1):

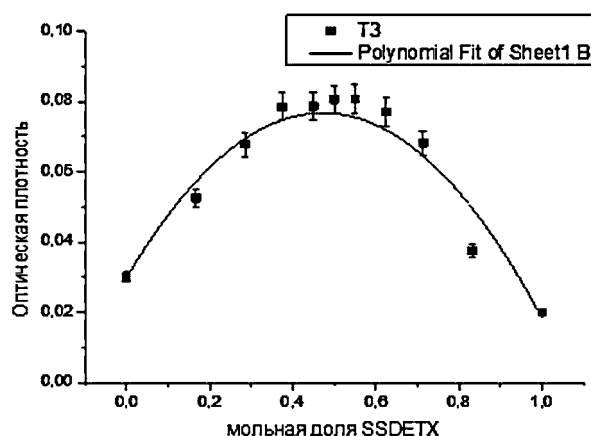


Рис. 4. Аппроксимированные изомолярные диаграммы для систем SSDETХ: TZ3, $c = \text{const} = [\text{TZ3}] + [\text{SSDETХ}] = 0.0082$ моль л^{-1} , $l = 1$ см ($\lambda = 427$ нм).

$$n\text{Acceptor} + m\text{Donor} = \text{Acceptor}_n\text{Donor}_m \quad (1)$$

Стехиометрию КПЗ [SSDETХ $_m$ TZ3 $_n$] в растворе изучали методом изомолярных серий [33]. Исходные растворы с эквимольной концентрацией 0.0082 моль л^{-1} ($C_0 = \text{SSDETХ} + \text{TZ3} = \text{const}$) смешивали в различных молярных соотношениях в хлороформе (рис. 4).

Графический анализ показывает, что поглощение максимально при соотношении SSDETХ/TZ3, равном 0.5, что означает, что одна молекула донора взаимодействует с одной молекулой SSDETХ.

Термодинамические параметры реакции комплексообразования

Изменение температуры раствора КПЗ может влиять на параметры комплексообразования. На рис. 5 представлены спектры поглощения донорно-акцепторной смеси [TZ3-SSDETХ] в хлороформе, зарегистрированные в интервале температур 278–333 К. Видно, что поглощение КПЗ [TZ3-SSDETХ] снижается с повышением температуры. После охлаждения/нагрева и возврата к комнатной температуре спектр поглощения раствора соответствовал исходному.

Равновесная концентрация КПЗ в растворе при постоянной температуре и давлении определяется из условия минимума потенциала Гиббса смеси и описывается уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{as}}, \quad (2)$$

где K_{as} — константа ассоциации донорно-акцепторного комплекса (л моль^{-1}).

Для низкомолекулярных КПЗ K_{as} можно связать с соотношением концентраций донора, акцептора и СТС в смеси с помощью уравнения:

Таблица 1. Коэффициент экстинкции КПК и изменение термодинамических параметров реакции комплексообразования

Коэффициент экстинкции, (Л/моль см)		Температура, (К)	K _{as} 457, л/моль	K _{as} 473, л/моль	K _{as} (av.), л/моль	ΔG = -RT·lnK _p , кJ/моль	ΔH, кJ/моль	ΔS, J/(моль К)
ε ₄₅₇	ε ₄₇₃							
40	23	278	48	48.3	48.1	-8.95	-11.5	-9.3 ± 0.1
		288	40.3	40.7	40.5	-8.86		
		298	33.7	34.4	34	-8.74		
		308	29.2	30.4	29.8	-8.69		
		323	23.5	24.6	24	-8.54		

$$K_{as} = \frac{c_{КПЗ}}{(c_{TZ}^0 - c_{КПЗ})(c_{SSDETX}^0 - c_{КПЗ})}, \quad (3)$$

где $c_{КПЗ}$ — концентрация молекул комплекса; c_{TZ}^0 и c_{SSDETX}^0 — начальные концентрации донора и акцептора в смеси соответственно.

Для эквимольного соотношения 1:1 уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$K_{as} = \frac{c_{КПЗ}}{(c_{SSDETX}^0 - n_A c_{КПЗ})^2}, \quad (4)$$

Модифицированный метод Бенеши–Гильдебранда использовали для определения константы ассоциации комплекса [TZ3-SSDETX]. Уравнение для комплекса, образующегося при соотношении доноров и акцепторов 1:1, можно записать следующим образом [34, 35]:

$$\frac{c_{SSDETX}}{\sqrt{D}} = \frac{\sqrt{D}^\lambda}{\epsilon^\lambda} + \frac{1}{\sqrt{K_{as}} \cdot \epsilon^\lambda \cdot l}, \quad (5)$$

где D_λ — оптическая плотность образовавшихся КТК; ϵ_λ — коэффициент экстинкции КПЗ; l — длина оптического пути (1 см).

График концентрации акцептора SSDETX, деленной на квадратный корень из оптической плотности раствора КПЗ, в зависимости от квадратного корня из оптической плотности растворов КПЗ дает прямые линии в соответствующих координатах. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает значения $(K_{as}\epsilon)^{-0.5}$, а коэффициент наклона равен обратной величине коэффициента экстинкции $(\epsilon)^{-1}$ соответственно (см. рис. 6). После определения ϵ была определена K_{as} с помощью метода Бенеши–Гильдебранда при разных длинах волн: 457 и 473 нм, в диапазоне температур 278–323 К (см. доп материал, Fig. 1). Спектры поглощения регистрировали сразу после приготовления растворов. Полученные значения приведены в табл. 1. Близкие значения констант ассоциации на разных длинах волн

служили критерием достоверности аппроксимации (табл. 1). Полученные значения константы ассоциации K_{as} относительно невелики и составляют ≈ 48 л/моль ($T = 298$ К). Отметим, что относительная погрешность метода Бенеши–Гильдебранда для измерения константы ассоциации слабого комплекса высока [36]. С другой стороны, данный метод дает наиболее достоверное значение константы ассоциации для слабых КПЗ, по сравнению с другими методами [37]. В любом случае, несмотря на возможные отклонения в отдельных сериях экспериментов, расчетные термодинамические параметры образования КПЗ [TZ3-SSDETX] можно принять в качестве оценочных значений.

На рис. 6 видно, что полученная зависимость $\frac{c_A}{\sqrt{D}^\lambda} = f\left(\frac{\sqrt{D}^\lambda}{\epsilon^\lambda}\right)$ хорошо описывается линейной функцией. Это подтверждает, что комплекс имеет стехиометрию 1:1. Коэффициент экстинкции составляет $\epsilon_{473} = 23$ л/(моль·см) ($\lambda = 473$ нм).

Константа ассоциации уменьшается с повышением температуры, что свидетельствует о диссоциации КПЗ (см. табл. 1).

При расчете термодинамических параметров предполагалось, что изменение температур не приводит к трансформации молекулярных комплексов, в результате молярный коэффициент экстинкции остается постоянным. Изменения свободной энергии Гиббса рассчитывали по константам ассоциации комплексных соединений, используя уравнение (2).

Изменение энтальпии определяли графически из коэффициентов наклона линейных зависимостей $\ln K_{as} = f(1/T)$ (см. рис. 7), соответствующих уравнению [38]:

$$\ln K_{as} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная; H° — тепловой эффект реакции; S° — изменение энтропии.

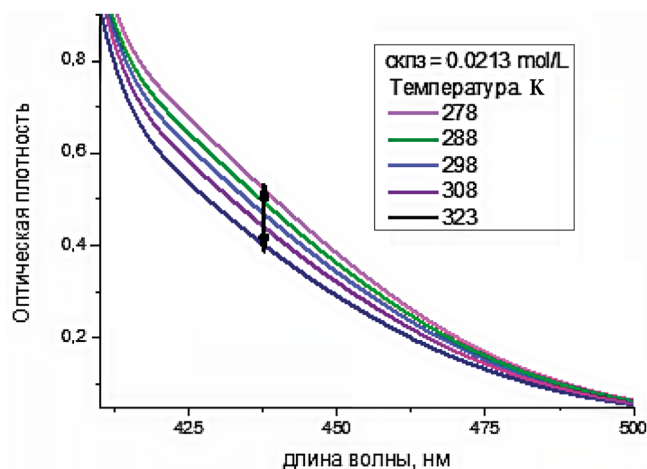


Рис. 5. Изменение спектра поглощения [TZ3–SSDET] КПЗ в зависимости от температуры, $c_{\text{SSDET}} = 0.0213$ моль/л.

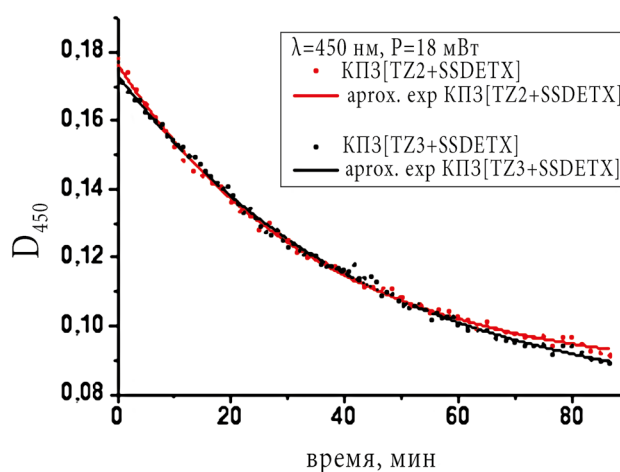


Рис. 8. Зависимость плотности оптического поглощения D при $\lambda = 450$ нм от продолжительности освещения растворов КПЗ: – [TZ2–SSDET], – [TZ3–SSDET].

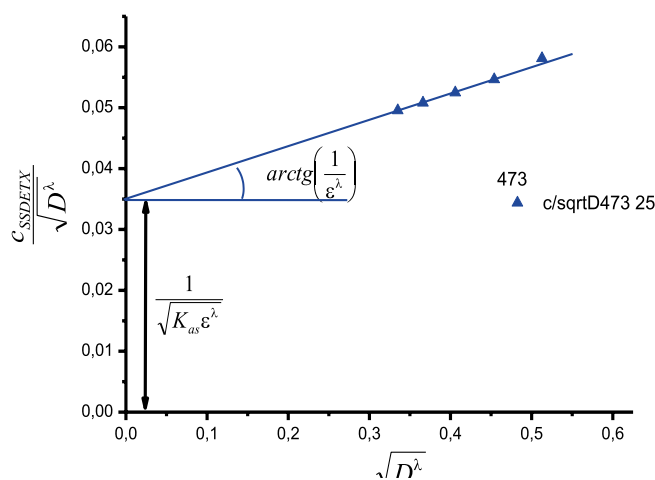


Рис. 6. Зависимость $\frac{c_A}{\sqrt{D^\lambda}} = f\left(\frac{\sqrt{D^\lambda}}{\epsilon^\lambda}\right)$ (мол. соотношение SSDET: TZ31: 1) ($T = 298$ K, $\lambda = 473$ нм).

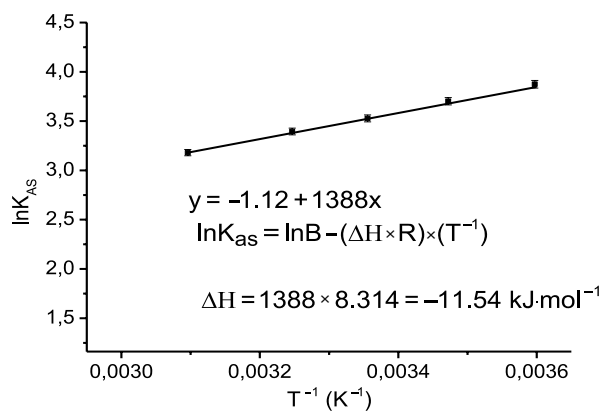


Рис. 7. График зависимости $\ln K_{\text{as}}$ от $1/T$ (K).

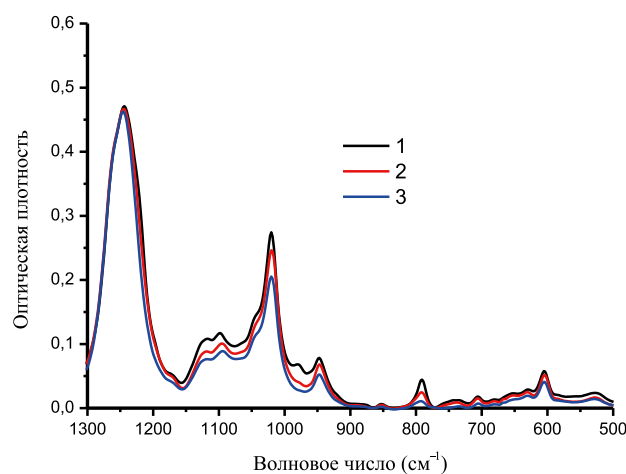


Рис. 9. ИК спектр поглощения ГФПМ до экспозиции 1, после экспозиции 2, после пост-экспозиционной термообработки 3.

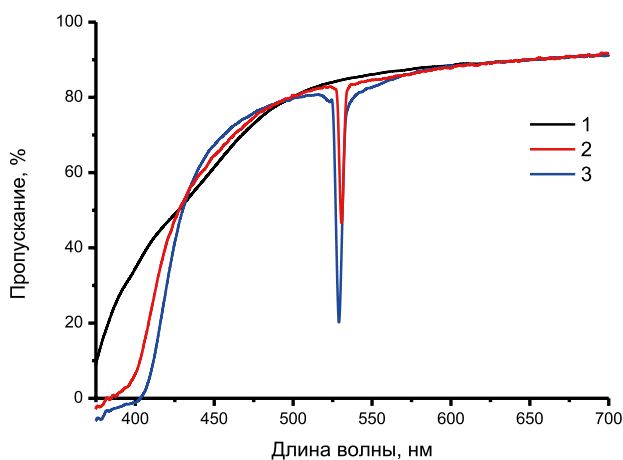


Рис. 10. Спектральный отклик сформированной отражательной голограммы до экспозиции 1, после экспозиции 2, после постэкспозиционной термообработки 3. $\omega_{\text{wt.}\%} = 5\%$ (2 мг TZs + 2 мг SSDET в 32 мг ГФПМ).

Была получена линейная зависимость, которая описывается следующим уравнением:

$$\ln K_{as} = -1.12 + 1388 (1/T). \quad (7)$$

Значение $\Delta H = -11.54$ кДж/моль было найдено с помощью уравнения (7). Изменения энтропии в реакциях комплексообразования рассчитывали по уравнению Гиббса:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (8)$$

Расчетные данные приведены в табл. 1.

Отрицательные значения ΔG и ΔH показывают, что имеет место спонтанная экзотермическая реакция комплексообразования [TZ3-SSDETХ]. Рассчитанные значения ΔG в нашем случае близки к слабому комплексу с переносом заряда на основе дифенилсульфидного мономера и SSDETХ: $\Delta G(298 \text{ K}) \approx -6$ кДж/моль [21], и значительно меньше энергии Гиббса в реакциях образования сильных КПЗ, например [1-бензоилпиперазин: 2,3-дихлор-5,6_дициано-*n*-бензохинон] СТС $\Delta G(293 \text{ K}) = -22,48$ кДж/моль [39].

Полученные значения указывают на формирование слабого комплекса.

Фотолиз КПЗ [TZ2-SSDETХ], [TZ3-SSDETХ]

Для оценки скорости обесцвечивания раствора КПЗ были зарегистрированы спектры поглощения при различных временах экспонирования. Кинетика фотообесцвечивания растворов КПЗ [TZ2-SSDETХ], [TZ3-SSDETХ] в хлороформе приведена на рис. 8.

Из рис. 8 видно, что растворы КПЗ [TZ2-SSDETХ] и КПЗ [TZ3-SSDETХ] обладают близкой скоростью обесцвечивания. Полученные экспериментальные значения изменения оптической плотности растворов были аппроксимированы экспоненциальной функцией вида $y = a + b \cdot \exp(-kx)$, что говорит о протекании реакции первого порядка.

Запись отражательных голограмм в ГФПМ на основе КПЗ [TZ3-SSDETХ] с помощью излучения 457 нм

Запись голограмм была осуществлена в голографическом фотополимере на основе акриламидного мономера, в качестве фотоинициатора радикальной полимеризации использовали КПЗ [TZ3-SSDETХ].

Эффективность протекания полимеризации оценивали с помощью ИК-спектроскопии. Для расчета степени конверсии двойных связей акриламидного мономера была выбрана полоса

поглощения внеплоскостных деформационных (крутильных) колебаний С–Н связей винильного фрагмента в молекуле с волновым числом 794 см^{-1} [40].

Степень конверсии (СК) двойных связей для отвержденной пленки рассчитывали при помощи формулы [41]:

$$СК(\%) = \left(1 - \frac{(A_{C=C})_{\text{afterUV}}}{(A_{C=C})_{\text{resin}}} \right) \times 100\%, \quad (9)$$

где $(A_{C=C})_{\text{resin}}$ и $(A_{C=C})_{\text{afterUV}}$ представляют интегрированные пики интенсивности колебания на частоте 794 см^{-1} , до и после УФ-облучения соответственно.

На рис. 9 представлены ИК-спектры ГФПМ до и после постэкспозиционной термообработки.

Постэкспозиционная термообработка приводит к увеличению степени конверсии двойных связей акриламидного мономера с 50 до 78%, что указывает на изменение дифракционных свойств записанных голограмм. Постэкспозиционная термообработка сформированных отражательных голограмм приводит к увеличению степени конверсии двойных связей и, как следствие, к уплотнению полимерной сетки и усадке ГФПМ, что приводит к увеличению дифракционной эффективности записанной голограммы (рис. 10) с 30 до 75%.

Отметим, что в случае использования тиазолов или соли сульфония отдельно запись голограмм отсутствовала. Таким образом, разработанная фоточувствительная система позволяет проводить радикальную полимеризацию в синей области видимого спектра, чувствительность ГФПМ составила 30 мДж/см^2 . Отметим, что такой чувствительностью обладают ГФПМ на основе двухкомпонентных систем краситель–соинициатор [42, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что появление дополнительного поглощения в синей области видимого спектра в спектрах катионной производной сульфониевой соли, синтезированной на основе тиоксантен-9_она и гетероциклических азот и серосодержащих донорных соединений производных тиазолов, вызвано образованием комплекса с переносом заряда. Наиболее выражено поглощение для сформированного комплекса между солью сульфония и 6-этоксид-2_меркаптобензотиазолом. Рассчитаны термодинамические параметры реакции комплексообразования системы [TZ3-SSDETХ]: стехиометрия КПЗ 1:1, константа образования (K_{as} (278 K) = 48.1 л/моль), энтальпия ($\Delta H = -11.5$ кДж/моль), энтропия ($\Delta S^\circ = -9.3$ Дж/моль·К) и энергии Гиббса

($\Delta G^\circ = -8.95$ кДж/моль). Реакция комплексообразования [SSDET-X-TADDS] КПЗ является экзотермической. На основе разработанной фотоинициирующей системы сформированы фотополимерные слои и записаны отражательные голограммы с использованием лазерного излучения ($\lambda = 457$ нм), обладающие дифракционной эффективностью (ДЭ) $\approx 70\%$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Многопрофильному химическому исследовательскому центру СО РАН за спектральные и аналитические измерения. Благодарим Сибирский суперкомпьютерный центр Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН) за предоставление суперкомпьютерного оборудования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в том числе за счет средств субсидии на финансовую поддержку госзадания ИАиЭ СО РАН (гос. регистрационный № 124041700107–9).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0023119324050045> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. 158. p. 110688.
2. Колякина Е.В., Алыева А.Б., Сазонова Е.В., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2020. Т. 62. № 4. С. 253
3. Tomal W., Ortyl J. // Polymers. 2020. V. 12. № 5. P. 1073
4. Nekipelova T.D., Khodot E.N., Deeva Y.S., Levina I.I., Timokhina E.N. Kostyukov A.A., Kuzmin V.A. // Dyes and Pigments. 2021. V. 195. p. 109675
5. Egorov A.E., Kostyukov A.A., Shcherbakov D.A., Kolyagin D.A., Chubich D.A., Matital R.P. et al. // Polymers. 2023. V. 15. № 1. p. 15010071.
6. Handique A., Jyoti B., Swapan S., Dolui K. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 61. № 5. p. 577.
7. Li J., Wang L., Dai L., Zhong L., Liu B., Ren J., Xu Y. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. p. 1874.
8. Estrina G.A., Gur'eva L. L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // Polymer Science, Series B. 2018. V. 60. № 1. p. 1.
9. Guo B., Wang M., Zhang D., Sun M., Bi Y., Zhao Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 20. p. 24827.
10. Zhu Y., Xu D., Zhang Y., Zhou Y., Yagci Y., Liu R. // Angew. Chem. Int. Ed., 2021. V. 60. p. 16917.
11. Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gignes D., Fouassier J., Lalevée J. // Progress in Polymer Science. 2019. V. 94. № 1. p. 33.
12. Toba Y., Usui Y., Konishi T., Ito O., Uesugi T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6545.
13. Chen M., Zhong M., Johnson J. // Chem. Rev., 2016. V. 116 № 17. P. 10167.
14. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. // Lab. Chip. 2017. V. 17. P. 2899.
15. Wu Q., Wang X., Xiong Y., Yang J., Tang H. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66098.
16. Huang T. L., Chen Y. C. // Polymers. V. 13. № 11. P. 13111801.
17. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. V. 158. P. 110688.
18. Lin J. T., Lalevée J., Cheng D. C. // Polymers. 2021. V. 13. № 14. P. 2325.
19. Коношенко П.Е., Микерин С.Л., Корольков В.П. // Автотметрия. 2022. Т. 58. № 6. С. 108
20. Balcerak A., Kabatc-Borcz J., Czech Z., Bartkowiak M. // Polymers. 2023. V. 15. № 5. P. 1148.
21. Derevyanko D., Shelkovnikov V., Kovalskii V., Zilberberg I., Aliev S., Orlova N., Ugozhaev V. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 11939.
22. Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. // Journal of Molecular Structure. 1972. V. 14. I. 2. P. 155.
23. Wang D., Kaya K., Garra P., Fouassier J. P., Graff B., Yagci Y., Lalevée J. // Polym. Chem., 2019. V. 10. P. 4690.
24. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 5743.
25. Garra P., Graff B., Morlet-Savary F., Dietlin C., Becht J., Fouassier J., Lalevée J. // Macromolecules. 2018. V. 51. I. 1. P. 57.
26. Breitung E.M., Shu C. F., McMahon R. J. // J. Am. Chem. Soc., 2000. V. 122. № 6. P. 1159.
27. Zaborova E., Chávez P., Bechara R., Lévêque P., Heiser T., Méryc S., Leclerc N. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 9938.
28. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, Cheeseman, J. R. // Gaussian 09. Revision D. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013. [<http://www.gaussian.com>].
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
30. Деревянко Д.И., Пен Е.Ф., Шелковников В.В. // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 5. С. 86–92.
31. Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Aliev S.I., Pen E.F. // Optoelectronics. Instrumentation and Data Proc. 2021. V. 57. № 6. P. 584.
32. Babin S.A., Vasiliev E.V., Kovalevsky V.I. // Avtometry. 2003. № 2. P. 57.
33. Obonga W.O., Omeje E.O., Uzor P.F., Ugwu Acid M.O. // Trop. J. Pharm. Res. 2011. V. 10. I. 6. P. 817.

34. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. 71. 2703–2707.
35. Garbutt S., Gerrard D.L. // J. C. S. Perkin II. 1971. 782–786.
36. Chao Y., Lei L., Ting-Wei M.U., Qing-Xiang G. // Anal. Sci., 2000. V. 16. I. 5. P. 537.
37. Srivastava K., Srivastava S., Tanweer A.R. // Int. J. Curr. Res., 2014. V. 6. I. 3. P. 5481.
38. Zulkarnain I. M., Khan A.A., Miyan L., Ahmad M., Azizc N. // J. Mol. Struct., 2017. V. 1141. P. 687.
39. Abbu V., Nampally V., Baindla N., Tigulla P. // J. Solution Chem., 2019. V. 48. P. 61–81.
40. Gemeiner P. // Chem. Listy. 2011 V. 105. p. 332.
41. Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R. // Prog. Org. Coat. Ser., 2003. V. 48. P. 92.
42. Vorzobova N., Sokolov P. // Polymers. 2019. V. 11. P. 2020.
43. Bruder F., Facke T., Rolle T. // Polymers. 2017. V. 9. № 10. P. 472.

CHARGE TRANSFER COMPLEXES BASED ON HEXAFLUOROPHOSPHATE 2,4_DIETHYL-9_OXO-10- (4_HEPTYLOXYPHENYL) – 9N-THIOXANTHENONIUM AND THIAZOLE DERIVATIVES AS PHOTOINITIATORS OF HOLOGRAPHIC FREE-RADICAL PHOTOPOLYMERISATION

D. I. Derevyanko^{a, b *}, V. V. Shelkovnikov^{a, c}, V. Yu. Kovalskii^d

^a*Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, Russia*

^b*Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

^c*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

^d*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk. Russia*

*E-mail: Derevyanko@nioch.nsc.ru

A photoinitiating system based on a charge transfer complex (CTC) between a cationic sulfonium salt derivative synthesised on the basis of thioxanthene-9 one and heterocyclic nitrogen- and sulphur-containing donor compounds of thiazole derivatives has been developed. It was found that the absorption bands of the formed CTCs lie in the blue region of the visible spectrum, and the presence of the phenolic ring in conjugation with the thiazole fragment leads to a hyperchromic effect in the absorption spectrum of the complexes. The molecular composition 1: 1 of CTC was confirmed by using the isomolar series method. The modified Benesi–Hildebrand equation was used to calculate the complexation constant (K_{as} (278 K) = 48.1 l/mol). Using the Vant Hoff equation, thermodynamic parameters were calculated: enthalpy ($\Delta H = -11.5$ kJ/mol), entropy ($\Delta S^\circ = -9.3$ J/mol·K) and Gibbs energy ($\Delta G^\circ = -8.95$ kJ/mol). According to the negative enthalpy change, the reaction of CTC formation is an exothermic process. The formed complexes possess photosensitivity in the spectral region of the charge transfer band (400–500 nm), which allows to use them as sensitizers of holographic photopolymer materials for recording holograms by laser radiation $\lambda = 457$ nm with high diffraction efficiency $\approx 75\%$.

Keywords: photoinitiating systems, charge transfer complexes, polymerisation, reflective holograms

REFERENCES

1. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. 158. P. 110688.
2. Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Sazonova E.V., Zakhar'yev E.A., Grishin D.F. // High molecular weight compounds (Series B). 2020. V. 62. № 4. P. 253
3. Tomal W., Ortyl J. // Polymers. 2020. V. 12. № 5. P. 1073
4. Nekipelova T.D., Khodot E.N., Deeva Y.S., Levina I.I., Timokhina E.N. Kostyukov A.A., Kuzmin V.A. // Dyes and Pigments. 2021. V. 195. P. 109675
5. Egorov A.E., Kostyukov A.A., Shcherbakov D.A., Kolymagin D.A., Chubich D.A., Matital R.P. et al. // Polymers. 2023. V. 15. № 1. P. 15010071.
6. Handique A., Jyoti B., Swapan S., Dolui K. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 61. № 5. P. 577.

7. Li J., Wang L., Dai L., Zhong L., Liu B., Ren J., Xu Y. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53, P. 1874.
8. Estrina G.A., Gur'eva L. L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // Polymer Science, Series B. 2018. V. 60. № 1. P. 1.
9. Guo B., Wang M., Zhang D., Sun M., Bi Y., Zhao Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 20. P. 24827.
10. Zhu Y., Xu D., Zhang Y., Zhou Y., Yagci Y., Liu R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 16917.
11. Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gimes D., Fouassier J., Lalevée J. // Progress in Polymer Science. 2019. V. 94. № 1. P. 33.
12. Toba Y., Usui Y., Konishi T., Ito O., Uesugi T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6545.
13. Chen M., Zhong M., Johnson J. // Chem. Rev., 2016. V. 116 № 17. P. 10167.
14. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. // Lab. Chip. 2017. V. 17. P. 2899.
15. Wu Q., Wang X., Xiong Y., Yang J., Tang H. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66098.
16. Huang T.L., Chen Y. C. // Polymers. V. 13. № 11. P. 13111801.
17. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. V. 158. P. 110688.
18. Lin J. T., Lalevée J., Cheng D. C. // Polymers. 2021. V. 13. № 14. P. 2325.
19. Konoshenko P.E., Mikerin S.L., Korolkov V.P. // Avtometriia. 2022. V. 58. № 6. P. 108 (in Russian)
20. Balcerak A., Kabatc-Borcz J., Czech Z., Bartkowiak M. // Polymers. 2023. V. 15. № 5. P. 1148.
21. Derevyanko D., Shelkovnikov V., Kovalskii V., Zilberberg I., Aliev S., Orlova N., Ugozhaev V. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 11939.
22. Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. // Journal of Molecular Structure. 1972. V. 14. I. 2. P. 155.
23. Wang D., Kaya K., Garra P., Fouassier J. P., Graff B., Yagci Y., Lalevée J. // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 4690.
24. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 5743.
25. Garra P., Graff B., Morlet-Savary F., Dietlin C., Becht J., Fouassier J., Lalevée J. // Macromolecules. 2018. V. 51. I. 1. P. 57.
26. Breitung E.M., Shu C. F., McMahon R. J. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 6. P. 1159.
27. Zaborova E., Chávez P., Bechara R., Lévêque P., Heiser T., Méryc S., Leclerc N. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 9938.
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R. // Gaussian 09. Revision D. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013. <http://www.gaussian.com>
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
30. Derevyanko D.I., Pen E.F., Shelkovnikov V.V. // Optical Journal. 2023. V. 90. № 5. P. 86–92.
31. Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Aliev S.I., Pen E.F. // Optoelectronics. Instrumentation and Data Proc. 2021. V. 57. № 6. P. 584.
32. Babin S.A., Vasiliev E.V., Kovalevsky V.I. // Avtometry. 2003. № 2. P. 57.
33. Obonga W.O., Omeje E.O., Uzor P.F., Ugwu Acid M.O. // Trop. J. Pharm. Res. 2011. V. 10. I. 6. P. 817.
34. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. 71. P. 2703–2707.
35. Garbutt S., Gerrard D.L. // J. C. S. Perkin II. 1971. P. 782–786.
36. Chao Y., Lei L., Ting-Wei M.U., Qing-Xiang G. // Anal. Sci. 2000. V. 16. I. 5. P. 537.
37. Srivastava K., Srivastava S., Tanweer A.R. // Int. J. Curr. Res. 2014. V. 6. I. 3. P. 5481.
38. Zulkarnain I. M., Khan A.A., Miyan L., Ahmad M., Azizc N. // J. Mol. Struct., 2017. V. 1141. P. 687.
39. Abbu V., Nampally V., Baidla N., Tigulla P. // J. Solution Chem. 2019. V. 48. P. 61–81.
40. Gemeiner P. // Chem. Listy. 2011 V. 105. P. 332.
41. Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R. // Prog. Org. Coat. Ser. 2003. V. 48. P. 92.
42. Vorzobova N., Sokolov P. // Polymers. 2019. V. 11. P. 2020.
43. Bruder F. K., Facke T., Rolle T. // Polymers. 2017. V. 9. № 10. P. 472.

УДК 541.14+543.42

ФОТООКИСЛЕНИЕ ВИОЛОГЕНАМИ ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КУКУРБИТ[8]УРИЛОМ

©2024 г. Г. В. Захарова^{1*}, Т. В. Федотова^{1***} А. К. Чибисов^{1**}

“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс “Кристаллография и фотоника”, отделение “Центр фотохимии” Москва, Россия

**E-mail: gvzakharova@gmail.com*

***E-mail: alexander.chibisov@gmail.com*

****E-mail: tatyana.fedotova@phystech.edu*

Поступила 21.05.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принято к публикации 21.05.2024 г.

Исследована реакция фотоокисления 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианина и 3,3'-диэтилтиакарбоцианина виологенами (метилвиологен, *n*-хлорфенилвиологен, *n*-цианфенилвиологен) в ацетонитриле и их димерных комплексов с кукурбит[8]урилом мономерными комплексами виологенов с кукурбит[8]урилом в воде. Продуктами фотоокисления мономеров красителей в ацетонитриле являются дикатион-радикалы красителей и катион-радикалы виологенов. При фотоокислении димерных комплексов образуются трикатион-радикалы димерных комплексов и катион-радикалы мономерных комплексов виологенов. Наиболее эффективно протекает реакция фотоокисления красителей в ацетонитриле.

Ключевые слова: тиакрбоцианины, виологены, кукурбит[8]урил, супрамолекулярные комплексы, замедленная флуоресценция, фосфоресценция, триплетное состояние, фотоокисление

DOI: 10.31857/S0023119324050053 EDN TXUVIA

ВВЕДЕНИЕ

Реакция фотоокисления относится к числу важных фотопревращений органических и биологических веществ, играющих существенную роль во многих жизненно важных процессах, таких как фотосинтез. В настоящее время значительное внимание уделяется изучению фотоники супрамолекулярных систем на основе красителей и их комплексов. Среди различных классов органических красителей особое значение и интерес представляют полиметиновые красители, играющие важную роль в процессе регистрации информации [1]. Структура и электронная конфигурация молекул полиметинов обуславливают их склонность к образованию димеров и ассоциатов более высокого порядка (*J*- и *H*-агрегаты) [1–3]. Димеры полиметинов обнаруживают тенденцию к образованию супрамолекулярных комплексов с молекулами

кавитандов – кукурбит[7,8]урилами [4, 5]. Для димеров полиметиновых красителей и их комплексов характерна способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, к термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции [4, 5]. Полиметиновые красители проявляют также способность к реакции фотопереноса электрона, лежащей в основе спектральной сенсibilизации [1]. Ранее нами был рассмотрен ряд вопросов фотоники димеров сульфопроизводных полиметиновых красителей, и было показано, что димеры вступают в реакцию фотопереноса электрона [6]. Кроме того, димерные комплексы полиметинов с кукурбит[8]урилом также вступают в реакцию фотоокисления с *n*-нитроацетофеноном и *m*-динитробензолом [4, 5, 7]. В настоящей работе представлены результаты изучения реакции фотоокисления виологенами тиакрбоцианиновых

красителей в ацетонитриле, а также их димерных комплексов с кукурбит[8]урилом в воде. Использование виологенов в качестве акцепторов электрона обусловлено их способностью к образованию комплексов с кукурбит[8]урилом [8, 9], что позволяет изучать реакцию фотоокисления супрамолекулярных комплексов тиакарбоцианинов супрамолекулярными комплексами виологенов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с тиакарбоцианиновыми красителями – йодидами 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианина (Кр1) и 3,3'-диэтилтиакарбоцианина (Кр2), синтезированными в ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТе, а также их димерными комплексами с кукурбит[8]урилом (Aldrich). В качестве акцепторов электрона использовали виологены: метилвиологен (МВ), *n*-хлорфенилвиологен (С1-ФВ) и *n*-цианфенилвиологен (СN-ФВ).

Таблица 1. Структуры тиакарбоцианинов (Кр) и виологенов (В)

Кр			В	
Кр	$R_{3,3'}$	R_9	В	Р
Кр1	C_2H_5	CH_3	МВ	$-CH_3$
Кр2	C_2H_5	H	С1-ФВ	
			СN-ФВ	

В табл. 1 приведены структуры тиакарбоцианиновых красителей и виологенов. В качестве растворителей использовали ацетонитрил (Aldrich) и воду, очищенную с помощью системы Direct – Q3 Millipore. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Измерения кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse при комнатной температуре. Измерение спектров триплет-триплетного поглощения и кинетики дезактивации триплетных состояний, а также спектров поглощения продуктов фотореакции и кинетики их превращений проводили на установке лазерной кинетической спектроскопии (нс-лазерный фотолиз) [10]. Измерения проводили в условиях, исключающих возбуждение виологенов источником зондирующего света. Обескислороженные растворы красителей облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий

гранате (Nd: YAG, Solar, $\lambda = 532$ нм, длительность импульса 10 нс, энергия до 70 мДж). Удаление кислорода воздуха достигали путем барботирования раствора газообразным аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследовали реакцию фотоокисления мономеров тиакарбоцианиновых красителей (Кр) в триплетном состоянии виологенами (В) в ацетонитриле. В ацетонитриле и в воде красители и виологены находятся в виде катионов (Kr^+) и дикатионов (B^{2+}) соответственно. Реакция переноса электрона приводит к сокращению времени жизни триплетного состояния мономеров красителей и возникновению поглощения продуктов фотореакции: дикатион-радикала красителя (Kr^{2+}) и катион-радикала виологена (B^+).

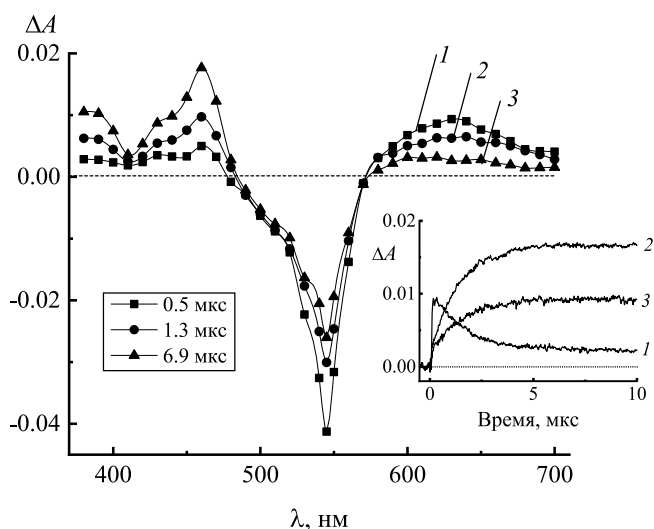


Рис. 1. Разрешенные во времени разностные спектры поглощения Кр1 (1×10^{-5} моль/л) в присутствии МВ (5×10^{-4} моль/л) в ацетонитриле. В рамке – время измерения спектров. На вставке – кинетические кривые дезактивации Т-состояния Кр1 в присутствии МВ при 630 нм (1) и кинетические кривые образования радикальных продуктов фотореакции: Kr^{2+} при 460 нм (2) и MB^+ при 390 нм (3).

На рис. 1 приведены разностные спектры поглощения продуктов лазерного возбуждения Кр1 в присутствии МВ в ацетонитриле, измеренные к различным моментам времени после лазерного импульса. Полоса при 630 нм (кривые 1 и 2) относится к триплет-триплетному (Т-Т) поглощению Кр1, поглощение при 460 нм – к Kr^{2+} , поглощение при 390 нм и 605 нм обусловлено MB^+ . Кривая 3 относится к спектру поглощения продуктов фотореакции. На вставке рис. 1 приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния (Т-состояние) Кр1 в присутствии МВ (1)

Таблица 2. Константы скорости тушения k_q Т-состояния мономеров Кр1 и Кр2 виологенами в ацетонитриле и димерных комплексов $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ в воде по данным лазерной кинетической спектроскопии (ЛКС), замедленной флуоресценции (ЗФл) и фосфоресценции (Фф)

Красители	k_q , л моль ⁻¹ с ⁻¹			Метод исследования
	Виологены			
	МВ	СI-ФВ	CN-ФВ	
Ацетонитрил				
Кр1	9.0×10^8	1.5×10^9	2.8×10^9	ЛКС
Кр2	4.6×10^8	8.7×10^8	1.2×10^9	ЛКС
Вода				
	МВ•СВ[8]	СI-ФВ•СВ[8]	CN-ФВ•СВ[8]	
Кр1 ₂ •2СВ[8]	1.4×10^8	2.0×10^8	5.6×10^8	Фф
		1.8×10^8	4.0×10^8	ЛКС
Кр2 ₂ •2СВ[8]	4.6×10^7	9.5×10^7	3.5×10^8	ЗФл

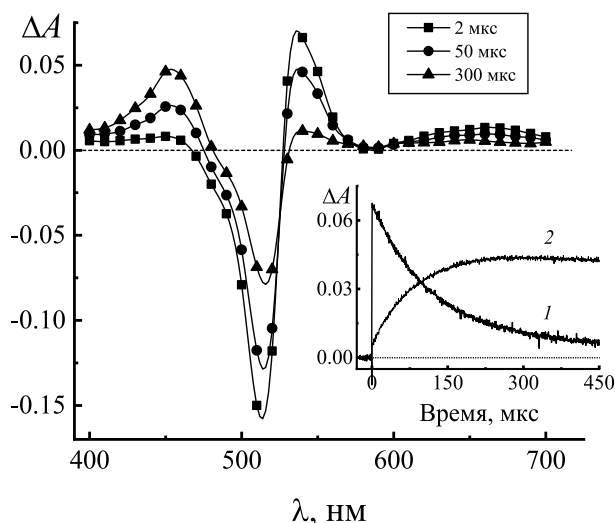


Рис. 2. Разрешенные во времени разностные спектры поглощения $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии С1-ФВ•СВ[8]. В рамке – время измерения спектров. На вставке – кинетические кривые дезактивации Т-состояния $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ (1) в присутствии С1-ФВ•СВ[8] и кинетическая кривая образования радикальных продуктов фотореакции: $\text{Кр1}_2^{2+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{С1-ФВ}^{2+} \cdot \text{СВ}[8]$ (2). Концентрации: Кр1 – 1×10^{-5} моль/л, С1 – ФВ – 1×10^{-5} моль/л, СВ[8] – 4×10^{-5} моль/л.

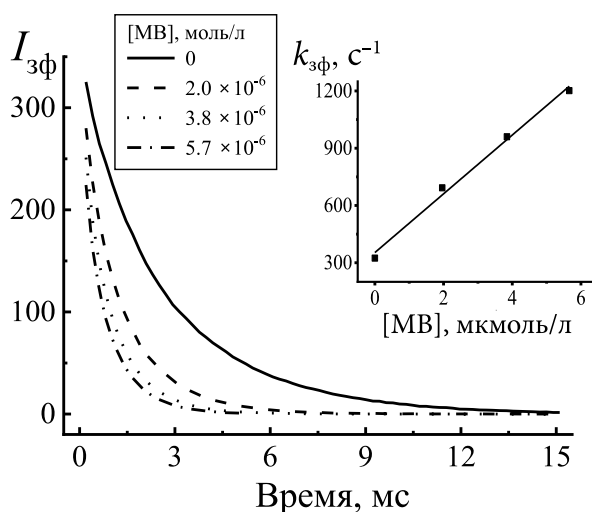


Рис. 3. Кинетические кривые затухания замедленной флуоресценции $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии МВ. На вставке – графическое определение константы скорости тушения замедленной флуоресценции комплексом МВ•СВ[8]. В рамке – концентрация МВ. Концентрация Кр2 – 1.2×10^{-6} моль/л, концентрация СВ[8] – 5×10^{-5} моль/л.

и кинетические кривые образования радикальных продуктов Кр1^{2+} (2) и МВ^{2+} (3). Значения констант скорости тушения Т-состояния (k_q) Кр1 и Кр2 виологенами представлены в табл. 2. Значения k_q для Кр1 превышают значения для Кр2, что может быть связано с различиями в значениях потенциалов окисления Кр1 и Кр2, как это было показано для тиакварбоцианинов [11]. Из табл. 2 также следует, что значения k_q для Кр1 и Кр2 в ацетонитриле увеличиваются при переходе от МВ к С1-ФВ и СN-ФВ, что обусловлено изменением потенциалов восстановления в ряду виологенов [12].

На втором этапе исследовали реакцию фотоокисления димерных комплексов Кр1 и Кр2 с кукурбит[8]урилом (СВ[8]) в триплетном состоянии мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Тиакварбоцианиновые красители в воде способны к образованию димеров Кр1_2 и Кр2_2 . В присутствии СВ[8] димеры Кр1_2 и Кр2_2 образуют димерные комплексы $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ состава 2:2 [5]. Образование мономерных комплексов $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ было установлено в работах [8, 9] и подтверждено нашими исследованиями. Присутствие кукурбит[8]урила приводит к батохромному смещению полосы

поглощения виологенов на 3–6 нм, усилению флуоресценции в два раза и гипсохромному сдвигу максимума флуоресценции С1-ФВ на 20 нм, а также к bathochromному сдвигу флуоресценции СN-ФВ на 9 нм. Метилвиологен практически не флуоресцирует. Исследование реакции фотоокисления проводили при избытке СВ[8].

При фотоокислении димерных комплексов $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ наблюдали сокращение времени жизни Т-состояния димерных комплексов с одновременным образованием продуктов фотореакции: $\text{Kp}_2^{3+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{В}^+ \cdot \text{СВ}[8]$. На рис. 2 приведены разностные спектры продуктов лазерного возбуждения $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии С1-ФВ-СВ[8] в воде. Полосы при 550 и 660 нм относятся к триплет-триплетному поглощению $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$, поглощение при 460 нм — к суммарному поглощению продуктов фотореакции: $\text{Kp}_1^{3+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и С1-ФВ $^+$ -СВ[8]. На вставке рис. 2 приведены кинетические кривые дезактивации Т-состояния димерного комплекса $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и образования радикальных продуктов реакции.

Реакцию фотоокисления димерных комплексов красителей мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ изучали также по затуханию фосфоресценции $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и термически активированной замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ при комнатной температуре.

На рис. 3 приведены кинетические кривые затухания замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии мономерного комплекса $\text{МВ} \cdot \text{СВ}[8]$. На вставке — графическое определение константы скорости тушения замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ комплексом $\text{МВ} \cdot \text{СВ}[8]$. Значения констант скорости тушения Т-состояния димерных комплексов $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами виологенов, найденные по данным замедленной флуоресценции, фосфоресценции и тушения Т-состояния, приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что для димерных комплексов Kp_1 константы скорости тушения Т-состояния и затухания фосфоресценции близки и в 2–3 раза превышают значения константы скорости затухания замедленной флуоресценции димерных комплексов Kp_2 .

Выражение для эффективности фотопереноса электрона Φ имеет вид:

$$\Phi = \varphi_T \frac{k_q[\text{В}]}{k_q[\text{В}] + 1/\tau_T},$$

где φ_T — квантовый выход интеркомбинационной конверсии в Т-состояние, τ_T — время жизни молекул в Т-состоянии, $[\text{В}]$ — концентрация виологена.

Ранее нами было показано [4, 5], что комплексообразование с СВ[8] приводит к увеличению φ_T и τ_T димеров в воде по сравнению с мономерами в ацетонитриле, что, в свою очередь, способствует увеличению эффективности переноса электрона. Однако согласно табл. 2 значения константы k_q скорости тушения Т-состояния красителей виологенами в ацетонитриле в 5–10 раз превышают значения k_q Т-состояния димерных комплексов мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Одной из причин уменьшения k_q является влияние СВ[8] на значение диффузионной константы, что проявляется в затруднении образования комплексов встреч при диффузии компонентов. Кроме того, комплексообразование с курбитурилами способствует изменению окислительно-восстановительных потенциалов[8], что влияет на значение константы скорости переноса электрона в комплексе встреч.

ВЫВОДЫ

1. Мономеры тиакарбоцианинов Kp_1 и Kp_2 вступают в реакцию фотоокисления виологенами в ацетонитриле с образованием дикатион-радикалов красителей и катион-радикалов виологенов. Значения константы скорости тушения триплетного состояния мономеров лежат в интервале $4.6 \times 10^8 - 2.8 \times 10^9$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ и увеличиваются при переходе от метилвиологена к *n*-хлорфенил- и *n*-цианфенилвиологену, что обусловлено изменением потенциалов восстановления в ряду виологенов.
2. Тиакарбоцианины образуют в воде димерные комплексы с СВ[8], способные к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, в котором вступают в реакцию фотоокисления мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Реакция фотоокисления сопровождается тушением виологенами триплетного состояния димерных комплексов с константами скорости в интервале $5.0 \times 10^7 - 1.2 \times 10^8$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, зависящими от значения окислительно-восстановительного потенциала виологена.
3. Значения констант скорости тушения Т-состояния димерных комплексов красителей мономерными комплексами виологенов ниже значений констант скорости тушения Т-состояния мономеров красителей виологенами в ацетонитриле.
4. Значения констант скорости тушения Т-состояния мономеров и димерных комплексов Kp_1 виологенами превышают в 1.5–3 раза значение констант скорости тушения Т-состояния Kp_2 .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена в рамках выполнения госзадания НИЦ «Курчатовский институт» в части проведения спектрально-кинетических измерений и Российского научного фонда (проект № 22_13_00064) в части выполнения исследования методом спектрофлуорометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса, 4-е издание, Л.: Химия, 1980. 672 с.
1. Качковский А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей, Киев: Наукова Думка, 1989. 231 с.
2. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484.
3. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Плотников В.Г. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 480.
4. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Авакян В.Г., Федотова Т.В., Гутров В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 2. С. 199.
5. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1. С. 26.
6. Федотова Т.В., Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Оптика и спектр. 2022. Т. 130. Вып. 5. С. 675.
7. Jeon W.S., Kim H.-J., Lee C., Kim K. // Chem. Commun. 2002. P. 1829.
8. Biedermfnn F., Scherman A. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 2842.
9. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 2. С. 122.
10. Альперович М.А., Лифшиц Э.Б. // Успехи научн. фотогр. 1989. Т. 25. С. 51.
11. Савин В.М., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 8. № 5. С. 584.

VIOLOGEN PHOTOOXIDATION OF THIACARBOCYANINE DYES AND THEIR SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH CUCURBIT[8]URIL

G. V. Zakharova^a*, T. V. Fedotova^{a***}, A. K. Chibisov^{a**}

^a“Kurchatov Institute” National Research Center, Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics”,
Photochemistry Center Department, Moscow, 119421 Russia

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

**E-mail: alexander.chibisov@gmail.com

***E-mail: tatyana.fedotova@phystech.edu

The photooxidation reaction of 3,3'-diethyl-9-methylthiacarbocyanine and 3,3'-diethylthiacarbocyanine by viologenes (methyl viologenes, *p*-chlorophenyl viologenes, *p*-cyanophenyl viologenes) in acetonitrile and their dimeric complexes with cucurbit[8]uril by monomeric complexes of viologenes in presence of cucurbit[8]uril in water has been studied. The products of photooxidation of dye monomers in acetonitrile are dye dication-radicals and cation-radicals of viologenes. The photooxidation of dimeric complexes produces trication radicals of dimeric complexes and cation radicals of monomeric complexes of viologenes. The most efficient reaction is the photooxidation of dyes in acetonitrile.

Keywords: thiacarbocyanines, viologenes, cucurbit[8]uril, supramolecular complexes, delayed fluorescence, phosphorescence, triplet state, photooxidation

REFERENCES

1. James, T.L. The Theory of the Photographic Process, Chemistry, 1980. 672 p.
2. Kachkovsky A.D. Structure and colour of polymethine dyes, Kiev: Naukova Dumka, 1989. 231 p.
3. Shapiro, B.I. //Usp. Khim., 2006, vol. 75, p. 484.
4. Chibisov, A.K., Alfimov, M.V., Zakharova, G.V., Atabekyan, L.S., Avakyan, V.G., and Plotnikov, V.G. // High Energy Chem., 2017, vol. 51, iss. 6, p. 480.
5. Chibisov, A.K., Alfimov, M.V., Zakharova, G.V. et al. // Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 2022, no. 2, p. 199.
6. Chibisov, A.K., Slavnova, T.D., and Görner, H. // Nanotechnol. Russ., 2008, vol. 3, Iss. 1, p. 26.
7. Fedotova, T.V., Zakharova, G. V., and Chibisov, A.K. // Optics and Spectrum. 2022. V. 130. Iss. 5. P. 675.
8. Jeon W.S., Kim H-J., Lee C. // Kim K., Chem. Commun. 2002. P. 1829.
9. Biedermfnn F., Scherman A.J. // Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 2842.
10. Atabekyan, L.S., Chibisov A.K. // High Energy Chem., 2007, vol. 41, iss. 5, p. 122.
11. Alperovich M.A., Lifshitz E.B. // Uspekhi nauchnoi fotografii. (Advances in scientific photogrpahy) 1989. V. 25. P. 51.
12. Savin V.M., Chibisov A.K. // High Energy Chemistry. 1989. V. 8. Iss. 5. P. 584.

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ВО ФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЛАХ И ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИХ МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ

© 2024 г. Г. А. Кичигина¹*, П. П. Куш¹, Ю. М. Шульга¹,
Е. Н. Кабачков¹, Д. П. Кирюхин¹

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

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

Поступила в редакцию 02.02.2024 г.

После доработки 03.06.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Исследована радиационно-инициированная теломеризация тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле, пентафторбромбензоле и гексафторбензоле. Показано, что эффективность процесса и длина цепи образующихся теломеров зависят от энергии связи заместителя во фторированном бензольном кольце. Анализ ИК-спектров показал, что под действием гамма-излучения происходят изменения молекулярной структуры теломеров, выражающиеся в отрыве концевых бензольных колец и образовании концевых карбоксильных групп. Помимо этого, наблюдается разрушение полимерной цепи, приводящее к образованию теломеров с меньшей длиной цепи. Гидрофобные свойства образцов всех облученных теломеров сохраняются.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, гамма-излучение, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119324050062 EDN TXQWCB

ВВЕДЕНИЕ

При воздействии излучения (электронное, гамма-излучение, лазерное) на политетрафторэтилен (ПТФЭ) в различных условиях наблюдаются существенные изменения его физических свойств, образование модифицированных форм [1–4]. Как правило, внешние воздействия не приводят к полному разрушению полимерной цепи, но при этом наблюдаются изменения на молекулярном уровне, образуются радикалы, появляются разветвления и новые концевые группы. Эти изменения находят свое отражение в ИК-спектрах облученного полимера, регистрируется появление новых полос поглощения, которые могут быть отнесены к образующимся группам ($-\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{CF}_2$ и др.) [5–9].

Теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) $\text{R}_1(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{R}_2$ (R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя, n – длина цепи) по своему строению, свойствам и перспективам их использования схожи с ПТФЭ,

но имеют существенно меньшую длину цепи и концевые группы, отличные от таковых в ПТФЭ [10]. Возникает вопрос, каким образом гамма-излучение влияет на их молекулярную структуру? В работе [11] методом ИК-спектроскопии исследовано влияние гамма-излучения на гидрофобные покрытия алюмоборосиликатной стеклоткани, полученные из растворов радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ, имеющих различные длину цепи и концевые группы. Показано, что под действием облучения в воздушной среде наблюдается ухудшение гидрофобных свойств теломерных покрытий, обусловленное, по нашему мнению, образованием карбоксильных ($-\text{COOH}$) концевых групп.

В данной работе получены радиационно-синтезированные теломеры ТФЭ в ряде фторированных (гексафторбензол, пентафторхлорбензол, пентафторбромбензол) бензолов, проведен сравнительный анализ их реакционной способности и средней длины цепи в зависимости от заместителя

в бензольном кольце. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние гамма-излучения на молекулярную структуру полученных теломеров ТФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для радиационного синтеза теломеров ТФЭ использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината” и растворители: гексафторбензол (C_6F_6 , ГФБ), пентафторхлорбензол (C_6F_5Cl , ПФХБ), пентафторбромбензол (C_6F_5Br , ПФББ) фирмы Sigma-Aldrich. Синтез теломеров ТФЭ проводился в запаянных стеклянных ампулах (~5 мл). Образцы для исследований готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Далее систему перемешивали и подвергали γ -облучению при комнатной температуре. Исходная концентрация ТФЭ в растворах теломеров составляла 0.8 моль/л. Радиолит образцов проводили γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамматок-100”, мощность дозы облучения 3.2 Гр/с.

Выход теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Облучение полученных образцов сухих теломеров γ -лучами ^{60}Co проводили в воздушной среде, суммарные дозы облучения 300 и 600 кГр.

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $450-4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two с приставкой НПВО. Для регистрации ИК-спектров использовали порошки сухих теломеров, полученные после удаления растворителя.

Для измерения угла смачивания θ поверхности водой проводился анализ контура сидящей капли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Филдшерштадт, Германия) при комнатной температуре. Результаты обрабатывались по методу Юнга–Лапласа с учетом физических свойств сидящей капли и криволинейной поверхности границы раздела жидкости в программном обеспечении модуля SCA 20 Data Physics Instruments.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования радиационно-инициированной теломеризации ТФЭ, проведенные ранее [10], показали, что эффективность реакции и свойства теломеров (скорость, выход теломера, длина цепи и др.) существенно зависят не только от исходных параметров проведения процесса (концентрация

мономера, доза облучения), но и химической природы растворителя и растворимости в нем мономера. Наиболее эффективно процесс протекает во фторсодержащих растворителях, что обусловлено растворимостью в них тетрафторэтилена. В работе [12] была исследована теломеризация ТФЭ в ряде замещенных бензолов и показано, что эффективно процесс протекает только в пентафторхлорбензоле и перфторксилоле, где выход теломера близок к 100%.

В данной работе впервые синтезированы теломеры ТФЭ в гексафторбензоле и пентафторбромбензоле. Проведен сравнительный анализ процесса теломеризации ТФЭ в ряду ГФБ, ПФХБ и ПФББ, отличающимся одним заместителем в бензольном кольце, в зависимости от дозы облучения (табл. 1). Под действием излучения во всех использованных растворителях образуются, с большой долей вероятности, теломеры с общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$, где R_1 и R_2 C_6F_5 и Cl , Br или F соответственно.

Таблица 1. Зависимость выхода теломеров ТФЭ от дозы γ -облучения

№ п/п	Телоген	Доза, кГр	Выход, %	Доза повторного облучения, кГр
1	ПФХБ	10	29.1	600
2	ПФХБ	50	81.6	300
3	ПФББ	10	47.6	600
4	ПФББ	50	95.8	300
5	ГФБ	50	19.8	300
6	ГФБ	100	34.6	600

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее эффективно процесс протекает в ПФББ (№ 4), где при дозе 50 кГр выход теломера близок к 100%. Это связано с энергиями разрыва связи соответствующего галогена с бензольным кольцом, которые составляют 328, 392 и 510 кДж/моль для связей $C-Br$, $C-Cl$ и $C-F$ [13]. С увеличением прочности связи углерод–галоген, при одинаковой дозе облучения выходы теломеров различаются кардинально (95.8% для № 4 и 19.8% для № 5). Различны не только выходы теломеров, но и их свойства, в частности средняя длина цепи.

Об относительной средней длине цепи полученных теломеров определенную информацию можно получить из ИК-спектров теломеров (рис. 1). Спектры всех теломеров в целом идентичны. Наиболее интенсивные полосы поглощения (ПП) наблюдаются при 1147 ± 1 и $1204 \pm 1\text{ см}^{-1}$, имеется также ряд ПП в области $500-800\text{ см}^{-1}$. Все они относятся к колебаниям тетрафторэтиленовой цепи теломеров [14]. Помимо этих полос регистрируются ПП концевых групп. Сравнение спектров

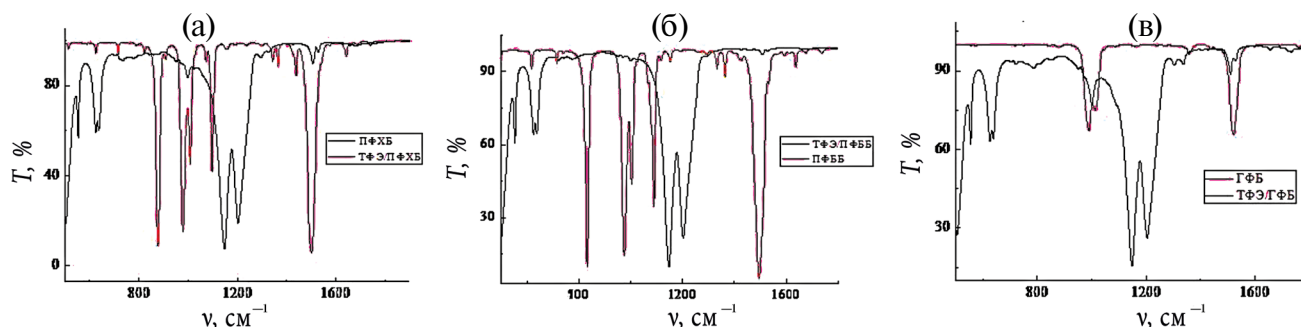


Рис. 1. ИК-спектры необлученных теломеров ТФЭ и фторированных бензолов.

теломеров и соответствующих растворителей показывает, что в их спектрах наблюдаются ПП бензольных колец, подтверждающие их вхождение в состав теломеров в качестве концевых групп. В частности, наблюдаются деформационные колебания C—F кольца при 998 см^{-1} (ТФЭ/ПФХБ) и 1001 см^{-1} (ТФЭ/ПФББ и ТФЭ/ГФБ), а также скелетные колебания кольца при 1506 и 1507 см^{-1} (ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ПФББ) и двойная ПП $1511, 1528\text{ см}^{-1}$ в спектре ТФЭ/ГФБ. Все частоты колебаний концевых групп отличаются от таковых в растворителях, что обусловлено их вхождением в состав теломеров. Отметим, что в спектрах теломеров отсутствуют ПП растворителей 878 см^{-1} (ТФЭ/ПФХБ, рис. 1а), 833 см^{-1} (ТФЭ/ПФББ, рис. 1б) и 989 см^{-1} (ТФЭ/ГФБ, рис. 1в). По-видимому, это связано с отрывом соответствующих атомов галогенов от кольца и вхождением их в состав теломера в качестве второй концевой группы. В спектрах теломеров наблюдаются слабые полосы 720 см^{-1} (ТФЭ/ПФББ), 736 см^{-1} (ТФЭ/ПФХБ) и 787 см^{-1} (ТФЭ/ГФБ), которые с большой вероятностью можно отнести к валентным колебаниям связей Br, Cl или F с углеродом теломерной цепи.

Оценка отношения интенсивностей ПП концевых групп в области 1500 см^{-1} к интенсивности полосы валентного колебания C—F цепи с частотой $1147 \pm 1\text{ см}^{-1}$ позволяет оценить относительную длину цепи в ряду образовавшихся теломеров. Так для образцов теломеров, синтезированных при одинаковой концентрации ТФЭ (0.8 моль/л) и дозе облучения 50 кГр , получены следующие значения: ТФЭ/ГФБ (№ 5) $I_{1511}/I_{1148} = 0.134$; ТФЭ/ПФХБ (№ 2) $I_{1506}/I_{1148} = 0.11$; ТФЭ/ПФББ (№ 4) $I_{1507}/I_{1147} = 0.048$. Чем больше это отношение, тем, соответственно, больше содержание концевых бензольных групп в теломере, тем меньше длина цепи. Отсюда можно сделать вывод, что по средней длине цепи n теломеры можно расположить в такой последовательности: ТФЭ/ГФБ < ТФЭ/ПФХБ < ТФЭ/ПФББ, т. е. чем медленнее идет процесс, тем меньше длина

цепи. Для теломеров ТФЭ/ПФХБ, изученных ранее в работе [12], был проведен элементный анализ на содержание хлора и по его значению оценена средняя длина цепи в зависимости от концентрации ТФЭ. При увеличении исходной концентрации ТФЭ от 0.55 до 2.29 моль/л средняя длина цепи увеличивается от 50 до 160 звеньев ТФЭ. В нашем случае среднюю длину цепи теломеров ТФЭ/ПФХБ можно оценить приблизительно в $60\text{--}70$ звеньев ТФЭ.

Аналогичная картина наблюдается и для теломеров, синтезированных при других предварительных дозах облучения: ТФЭ/ГФБ (№ 6) $I_{1511}/I_{1148} = 0.1598$; ТФЭ/ПФХБ (№ 1) $I_{1506}/I_{1148} = 0.051$, ТФЭ/ПФББ (№ 3) $I_{1507}/I_{1147} = 0.0306$. Сравнение результатов для двух доз облучения для каждого из растворителей (№ 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6) показывает, что чем выше доза предварительного облучения, тем меньше средняя длина цепи теломера.

Таким образом анализ ИК-спектров позволил сделать выводы о молекулярной структуре теломеров, а именно, о вхождении бензольных колец и соответствующих галогенов (Br, Cl или F) в состав теломеров, а также оценить относительную длину цепи теломеров, полученных в ряду ГФБ, ПФХБ и ПФББ.

Для изучения влияния гамма-излучения на молекулярную структуру теломеры (сухие порошки), полученные при дозе 50 кГр , были повторно облучены дозой 300 кГр (№ 2, 4, 5), а остальные (№ 1, 3, 6) дозой 600 кГр (табл. 1). На рис. 2 для примера приведен спектр необлученного теломера ТФЭ/ПФХБ (№ 2, табл. 1) и его же спектр после облучения дозой 300 кГр .

Сравнение полученных спектров показывает, что под действием излучения в спектре теломера появляется ПП в области 1759 см^{-1} , наблюдается изменение относительных интенсивностей ПП концевых групп. Такие изменения фиксируются в спектрах всех изученных теломеров, появляются ПП 1757 см^{-1} (№ 4, ТФЭ/ПФББ) и 1760 см^{-1} (ТФЭ/ГФБ, № 5). ИК-спектры всех теломеров, облученных дозой 300 кГр , приведены на рис. 3.

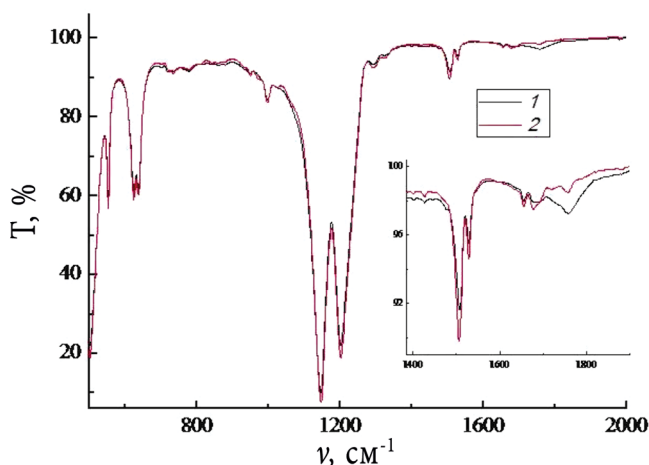


Рис. 2. ИК-спектры необлученного (1) и облученного дозой 300 кГр теломера ТФЭ/ПФХБ. На вставке фрагмент спектра в увеличенном масштабе.

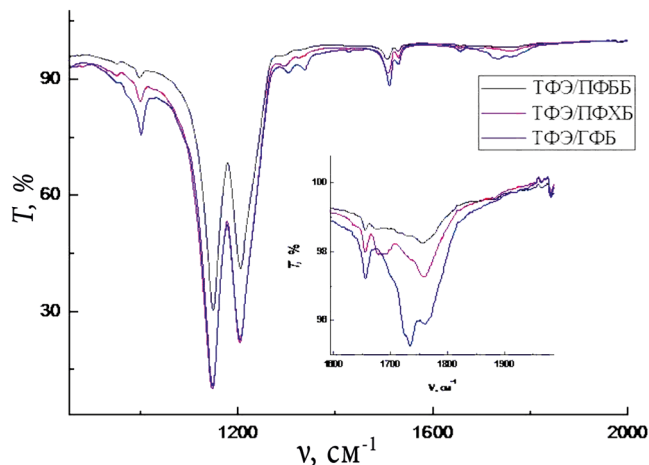


Рис. 3. ИК-спектры теломеров во фторированных бензолах, облученных дозой 300 кГр. На вставке фрагмент спектра в увеличенном масштабе.

Таблица 2. Значения относительных интенсивностей ПП концевых групп теломеров во фторированных бензолах при дозе облучения 300 кГр

Состав теломера	$I_{1508 \pm 3}/I_{1148}$		$I_{998 \pm 3}/I_{1148}$		I_{1760}/I_{1148}	
	0 кГр	300 кГр	0 кГр	300 кГр	0 кГр	300 кГр
ТФЭ/ПФХБ	0.110	0.092	0.176	0.174	-	0.03
ТФЭ/ГФБ	0.134	0.1297	0.276	0.272	-	0.046
ТФЭ/ПФББ	0.048	0.069	0.091	0.136	-	0.025

Таблица 3. Значения относительных интенсивностей ПП концевых групп теломеров во фторированных бензолах при дозе облучения 600 кГр

Состав теломера	$I_{1508 \pm 3}/I_{1148}$		$I_{998 \pm 3}/I_{1148}$		I_{1760}/I_{1148}	
	0 кГр	600 кГр	0 кГр	600 кГр	0 кГр	600 кГр
ТФЭ/ПФХБ	0.064	0.042	0.1343	0.131	-	0.045
ТФЭ/ГФБ	0.1599	0.1162	0.3235	0.2769	-	0.0677
ТФЭ/ПФББ	0.0307	0.0586	0.06097	0.1196	-	0.0197

В работе [11] было показано, что в результате гамма-облучения происходит отрыв концевых групп теломеров, выражающийся в уменьшении относительных интенсивностей их колебаний в ИК-спектрах, и появляется полоса поглощения образующихся концевых карбоксильных групп. Выше уже отмечалось, что оценка отношения интенсивностей ПП концевых групп к интенсивности полосы С–F цепи позволяет косвенно оценить длину цепи образовавшихся теломеров. Результаты расчетов для теломеров, облученных дозой 300 кГр приведены в табл. 2.

Для теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ГФБ наблюдается уменьшение относительных интенсивностей ПП $1508 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ и $998 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ и появляется ПП в области 1760 см^{-1} , относящаяся, как было показано в работе [11], к концевой COOH-группе. Для теломеров ТФЭ/ПФББ, имеющих изначально самую большую длину цепи, наоборот, наблюдается

увеличение относительных интенсивностей ПП концевых групп. Этот факт можно объяснить, предположив, что под действием излучения происходит не только отрыв концевых групп, но и разрыв полимерной цепи, приводящий к образованию более короткоцепочечных теломеров, имеющих более высокую относительную концентрацию концевых групп. Стоит заметить, что уменьшение интенсивностей ПП бензольных колец для теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ГФБ не велико. При этом появляется новая концевая группа, это может быть связано так же, как и для теломеров ТФЭ/ПФББ, с разрывом полимерной цепи, учитывая, что энергия разрыва связей в цепи и отрыва концевой группы сравнимы. Но для теломеров ТФЭ/ПФХБ и ТФЭ/ГФБ этот процесс не столь очевиден, возможно, из-за различий в длинах цепи теломеров.

Аналогичная картина наблюдается и при облучении теломеров дозой 600 кГр (табл. 3).

Для теломеров в ПФХБ и ГФБ при дозе облучения 600 кГр наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности ПП бензольных групп и увеличение интенсивности полосы 1760 см^{-1} . Так, если при дозе 300 кГр уменьшение $I_{1508\pm 3}/I_{1148}$ составляет 16% для образца ТФЭ/ПФХБ, то при 600 кГр оно равно 34%. Такая же зависимость наблюдается и для отношения $I_{998\pm 3}/I_{1148}$, а также для теломеров ТФЭ/ГФБ. Интенсивность ПП 1760 см^{-1} при этом растет, причем ее интенсивность увеличивается на 50% при увеличении дозы от 300 до 600 кГр. Вполне вероятно, что в процессе облучения происходит как отрыв бензольных колец, так и разрыв цепи с образованием теломеров с более короткой длиной цепи.

Для теломеров же ТФЭ/ПФББ картина аналогична как при дозе 300 кГр, так и при 600 кГр. Соотношение интенсивностей ПП до и после облучения свидетельствует об образовании теломеров более короткоцепочечных теломеров. Следует заметить, что новая ПП ($\sim 1760\text{ см}^{-1}$) во всех образцах, облученных дозой 600 кГр, слегка смещается в длинноволновую область, что может также свидетельствовать об уменьшении длины цепи теломеров.

Несмотря на то, что под действием излучения наблюдаются изменения молекулярной структуры теломеров, все образцы сохраняют гидрофобные свойства. Краевые углы смачивания водой порошков теломеров, облученных дозой 300 кГр (№ 2, 4, 6) составляют 135° , 138° и 132° (рис. 4).

Суммируя сказанное выше, можно сделать следующие выводы. С использованием радиационно-химического способа инициирования впервые получен ряд теломеров ТФЭ во фторированных бензолах, отличающихся одним заместителем в бензольном кольце. Показано, что эффективность процесса (выход теломера) при одинаковой исходной концентрации ТФЭ зависит не только от дозы облучения, но и от состава растворителя. Наиболее эффективно в ряду использованных фторбензолов процесс протекает в ПФББ, что обусловлено величиной энергии связи заместителя (F, Cl, Br) в бензольном кольце. Анализ ИК-спектров показал, что в состав теломеров входят фрагменты молекул растворителей (C_6F_5 , F, Cl, Br), а также позволил оценить относительную среднюю длину цепи n в ряду фторированных бензолов ($\text{ТФЭ/ГФБ} < \text{ТФЭ/ПФХБ} < \text{ТФЭ/ПФББ}$) как при одинаковых условиях синтеза, так и в зависимости от дозы облучения для каждого из растворителей. Последующее облучение теломеров показало, что под действием радиации происходят изменения молекулярной структуры: отрыв

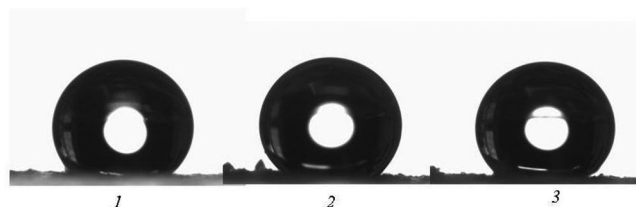


Рис. 4. Краевые углы смачивания облученных (300 кГр) порошков теломеров ТФЭ/ГФБ (1), ТФЭ/ПФХБ (2), ТФЭ/ПФББ (3).

концевых бензольных групп, образование концевых COOH -групп и разрыв теломерной цепи, приводящий к образованию теломеров с более короткой длиной цепи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию Российской Федерации (номера гос. регистрации 124013000722–8, 124013000757–0, 124013000692–4) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., Bouznik V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 68. P. 1106
2. Хатинов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С. 64.
3. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 175.
4. Иванов Л.Ф., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 148.
5. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.J. // Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1571.
6. Tikhomirov L.A. // High Energy Chem. 1983. V. 17. P. 267.
7. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 139
8. Fisher W.K., Corelli J.C. // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465
9. Oshima A., Ikede S., Seguch T., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem.. 1997. V. 49. P. 279.
10. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. // Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография «Фторполимерные материалы» (глава 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с
11. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 5. С. 378.
12. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 34.

13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
14. Дехант И., Дани Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472 с.

RADIATION-CHEMICAL SYNTHESIS OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS IN FLUORINATED BENZENES AND THE EFFECT OF GAMMA RADIATION ON THEIR MOLECULAR STRUCTURE

G. A. Kichigina^a*, P. P. Kushch^a, Yu. M. Shulga^a, E. N. Kabachkov^a, D. P. Kiryukhin^a

^a*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

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

The radiation-induced telomerization of tetrafluoroethylene in pentafluorochlorobenzene, pentafluorobromobenzene, and hexafluorobenzene has been studied. It has been shown that the process efficiency and the chain length of the resulting telomers depends on the binding energy of the substituent in the fluorinated benzene rings. An analysis of the IR spectra showed that changes in the molecular structure of telomers occurred under the influence of gamma radiation; these changes were expressed in the detachment of terminal benzene rings and the formation of terminal carboxyl groups. In addition, polymer chain degradation leading to the formation of telomers with a shorter chain length was observed. The hydrophobic properties of the samples of all irradiated telomers were preserved.

Keywords: tetrafluoroethylene telomers, gamma radiation, IR spectroscopy

REFERENCES

1. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., and Bouznic V. // J. Phys. Chem. Solids, 2007, V. 68, P. 1106.
2. Khatipov S.A., Konova E.M., Artamonov N.A. // Ross. Khim. Zh. (Zh. Ross. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, vol. 52, no. 5, P. 64.
3. Ol'khov Yu. A., Allayarov S.R., and Dixon D.A. // High Energy Chem., 2014, vol. 48, no. 3, P. 152.
4. Ivanov L.F., Ol'khov Yu. A., Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., and Kalinin L.A. // High Energy Chem., 2014, vol. 48, no. 2, P. 117.
5. Lappan U., Gebler U., and Lunkwitz K.J. // Appl. Polym. Sci., 1999, vol. 74, P. 1571.
6. Tikhomirov L.A. // High Energy Chem., 1983, V. 17, P. 267.
7. Ignat'eva L.N. and Bouznic V.M. // Ross. Khim. Zh. (Zh. Ross. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, V. 52, № 3, P. 139.
8. Fisher W.K. and Corelli J.C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1981, V. 19, P. 2465.
9. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., and Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem., 1977, V. 49, P. 279.
10. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. and Bouznic V.M. // Ftorpolimernye materialy (Fluoropolymer Materials), Bouznic, V.M., Ed., Tomsk: Izd. NTL, 2017, Ch. 4.
11. Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Kabachkov E.N., and Shulga Yu.M. // High Energy Chem., 2023, V. 57, № 5, P. 418.
12. Kichigina G.A., Kushch P.P., and Kiryukhin D.P. // High Energy Chem., 2013, V. 47, № 1, P. 27.
13. Rabinovich V.A. and Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii spravochnik (Abridged Handbook of chemistry), Leningrad: Khimiya, 1978.
14. Dechant I., Danz R., Kimmer W., and Schmolke K. // Ultrarot-spektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Berlin: Akademie, 1972.

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Е. М. Холодкова¹, А. В. Попова¹, К. А. Артамонова¹, А. В. Пономарев^{1*}

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Исследовано влияние поглощенной дозы (до 90 кГр) и начальной концентрации этиленгликоля и глицерина (от 30 до 250 мг/л) на их деградацию в водных растворах под действием пучка 3 МэВ электронов. Аэрация растворов во время облучения снижает выход деградации. В отсутствие аэрации наблюдаемый начальный выход деградации составляет около 0.23 мкмоль/Дж в случае этиленгликоля и около 0.14 мкмоль/Дж в случае глицерина. Продукты деградации, образующиеся в водных растворах, оказываются более устойчивыми к ионизирующему излучению по сравнению с исходными спиртами. Одновременное снижение концентрации спирта и показателя химического потребления кислорода (ХПК) до нормативных значений достигается в растворах с начальной концентрацией 30–40 мг/л при дозе не выше 2–3 кГр.

Ключевые слова: радиолиз, ускоренные электроны, этиленгликоль, глицерин, водный раствор

DOI: 10.31857/S0023119324050073 **EDN** TXQOZX

ВВЕДЕНИЕ

Этиленгликоль (ЭГ) и глицерин (ПТ) являются простейшими представителями многоатомных спиртов. Благодаря низкой стоимости и уникальным свойствам они широко используются в качестве исходного сырья, реагентов, растворителей, криопротекторов и т. п. [1, 2]. Смеси ЭГ или ПТ с водой обладают существенно более низкой температурой замерзания, чем компоненты смеси в индивидуальном состоянии. Поэтому большая доля потребления ЭГ и ПТ приходится на производство морозостойких растворов.

Содержание обоих спиртов в очищенной сточной воде, поступающей в водоемы, лимитируется природоохранными нормативами. Различие в применении ЭГ и ПТ и, соответственно, в путях попадания в сточные воды обусловлено их разными токсическими свойствами. Глицерин не входит в классификацию опасных примесей для водной среды. Он зарегистрирован как пищевая добавка E422 и используется в качестве эмульгатора. Соответственно, области применения глицерина

более разнообразны, включая использование в составе многих пищевых продуктов, кремов и косметических средств. В частности, остатки этих продуктов являются существенными источниками глицерина в коммунальной сточной воде. Этиленгликоль относится к веществам 3-го класса опасности. В повседневной жизни он применяется преимущественно в составе противообледенительных растворов, автомобильных антифризов и тормозных жидкостей. Соответственно, остатки этих сред доминируют среди источников поступления этиленгликоля в сточные и грунтовые воды.

В разбавленных водных растворах ЭГ и ПТ довольно устойчивы к общепринятым методам химической и физико-химической очистки. С учетом разной токсичности предельно-допустимая концентрация (ПДК) глицерина и этиленгликоля в воде пресных водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 1.0 и 0.25 мг/л соответственно. Радиолиз признан одним из эффективных окислительных методов (AOPs) деградации растворенных примесей в воде [3, 4]. Ранее было

показано, что деградация многоатомных спиртов может происходить по цепному механизму, основанному на дегидратации гидроксильного радикала, возникающего в результате взаимодействия радикалов Н и ОН с молекулой спирта [5–10]. Однако задача снижения концентрации ЭГ и ПТ до 0.25–1 мг/л ранее не рассматривалась. В настоящей работе исследуется влияние электронного излучения на содержание этиленгликоля и глицерина, а также продуктов их радиолитической деградации в водных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Излучатели и материалы

Облучение проводили при 293 К с помощью линейного ускорителя электронов LINS-03-350 (фирмы RadiaBeam Systems, США) горизонтальным несфокусированным пучком электронов при энергии 3 МэВ, длительности импульса 4 мкс и частоте следования импульсов 50 Гц. Доза импульса составила 0.7 ± 0.1 Гр. Использовались два варианта облучения. В первом варианте облучение проводили в стеклянных виалах (внешний диаметр 9 мм, внутренний диаметр 7.5 мм) при естественном доступе воздуха к поверхности раствора. Во втором варианте использовался непрерывный барботаж воздухом с расходом 20 мл/с воздуха на 1 мл раствора. В обоих режимах раствор облучался по всей высоте. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД (Ф) Р-5/50 (ГСО 7865–2000). Исследуемые растворы готовили на основе дистиллированной воды, этиленгликоля (х.ч., “Казаньоргсинтез”) и глицерина (х.ч., “Акрихимфарм”) без дополнительной очистки.

Определение этиленгликоля и глицерина

Использовали окисление многоатомного спирта периодатом калия в сернокислом растворе с последующей реакцией продуктов с хромотроповой кислотой. Чувствительность метода 0.002 мг/мл. Анализ включает следующие операции. К 2 мл анализируемого раствора добавляют по 0.5 мл серной кислоты (1:1) и по 0.3 мл раствора периодата калия, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем избыток периодата калия восстанавливают, добавляя по каплям раствор сульфита натрия. При этом выделяется йод. После полного восстановления периодата калия добавляемый сульфит натрия реагирует с выделившимся йодом. Следят за отсутствием избытка сульфита натрия. Затем доливают по 2.5 мл сернокислотного

раствора хромотроповой кислоты (1.2 г/л), осторожно перемешивают и помещают пробирки в кипящую водяную баню на 30 мин. После охлаждения к раствору добавляют 3 мл воды, перемешивают и через 15–20 мин регистрируют окрашивание растворов. По такой же методике готовятся градуировочные растворы с известным содержанием соответствующего спирта.

Спектрофотометрия и определение ХПК

Оптическое поглощение растворов измеряли на спектрофотометре Cary-100 UV-Vis (Agilent) в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 и 5 мм. Образцы для анализа химического потребления кислорода (ХПК) готовили с использованием термореакторов Lovibond RD 125 и Tagler NT-170 COD. Применялись стандартные реагенты Vario Vial Test LR (3–150 мг/л) и MR (20–1500 мг/л) фирмы Lovibond Tintometer (Великобритания), а также LEI-5160 (10–160 мг/л) и ЛЭИ-5180 (80–800 мг/л) производства “ЭКОИНСТРУМЕНТ” (Россия). ХПК определялось с помощью фотометрической системы Lovibond MD 600. Значения ХПК измеряли не позднее 30 мин. после облучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 демонстрирует наблюдаемое влияние поглощенной дозы на остаточное содержание этиленгликоля (ЭГ) в реальной сточной воде аэропорта, включающей раствор противообледенительной жидкости (250 мг/л ЭГ) и противогололедных солей (306 мг/л). Сточная вода облучалась без принудительной аэрации. Видно, что концентрация ЭГ убывает с дозой, однако для снижения этой концентрации в 1000 раз (до нормативного значения

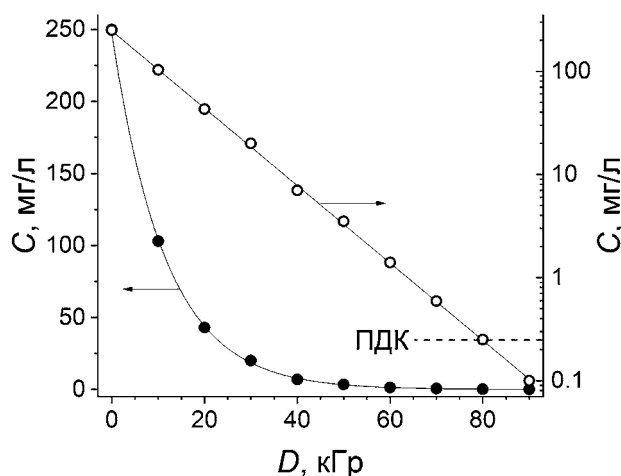


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы D на содержание C этиленгликоля в сточной воде.

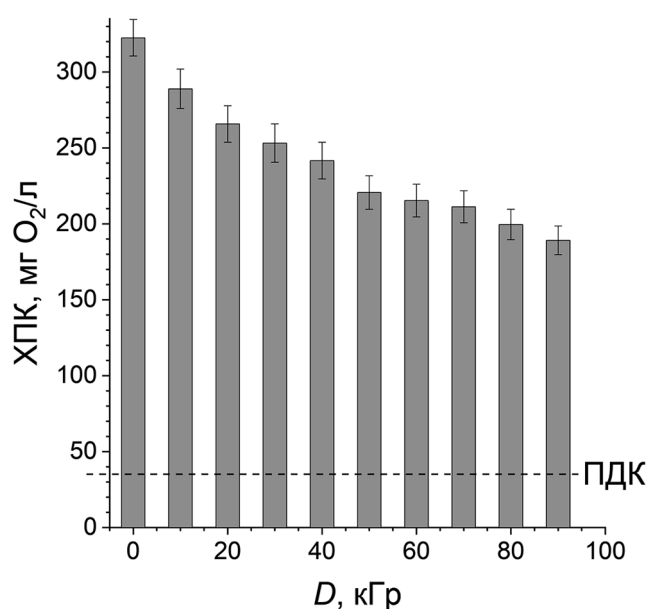


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы D на химическое потребление кислорода (ХПК) в сточной воде.

0.25 мг/л, показанного пунктиром) требуется поглощенная доза около 80 кГр. При этом наблюдаемый начальный выход деградации ЭГ составляет 0.23 ± 0.03 мкмоль/Дж.

Однако облучение даже при столь высокой дозе оказывает довольно малый эффект на показатель ХПК сточной воды (рис. 2). При 80 кГр достигается снижение ХПК лишь в 1.6 раза, при необходимом снижении в 9.2 раза (до нормативного показателя 35 мг O₂/л). Присутствие или отсутствие противогололедных солей практически не влияет на выход радиолитической деградации ЭГ и изменение ХПК. Небольшое подкисление или подщелачивание раствора не приводит к интенсификации очистки. Очевидно, радиолит сточной воды при концентрации этиленгликоля 250 мг/л приводит к образованию продуктов, обладающих более высокой радиационной стойкостью по сравнению с самим ЭГ. Это указывает на целесообразность исследования радиолита более разбавленных растворов.

Влияние поглощенной дозы и аэрации на разбавленные растворы

Рис. 3 демонстрирует влияние поглощенной дозы на деградацию ЭГ в модельных растворах, не содержащих солей. Сравнивались режимы облучения с интенсивной аэрацией растворов и без принудительной аэрации. Второй режим в большей степени соответствует условиям, типичным для промышленной электронно-лучевой обработки сточной

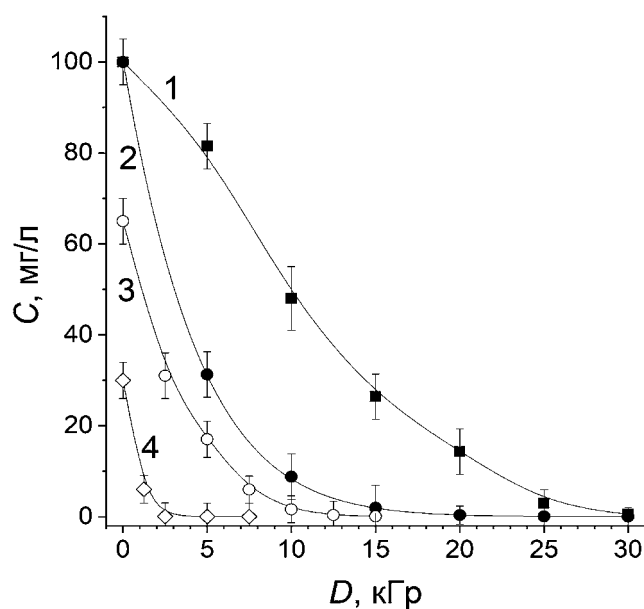


Рис. 3. Зависимость содержания C этиленгликоля в облучаемом водном растворе от его исходной концентрации (1, 2—100 мг/л; 3—65 мг/л; 4—30 мг/л; 1 — с аэрацией, 2—4 — без аэрации) и поглощенной дозы D .

воды [11, 12], поскольку на практике во время облучения очень трудно осуществлять интенсивное аэрирование воды.

Из рис. 3 видно, что аэрация раствора существенно снижает восприимчивость растворенного этиленгликоля к поглощенной дозе излучения по сравнению с раствором без аэрации. При исходной концентрации этиленгликоля 100 мг/л наблюдаемый начальный радиационно-химический выход его деградации в аэрируемом растворе не превышает 0.063 мкмоль/Дж (0.61 молекул/100 эВ), а без использования аэрации он возрастает почти в 3.6 раза — до 0.23 мкмоль/Дж (2.2 молекул/100 эВ). Аналогичное влияние аэрации наблюдается также в растворах глицерина (рис. 4). Начальный выход деградации глицерина в аэрируемом растворе не превышает 0.087 мкмоль/Дж (0.84 молекул/100 эВ), а без использования аэрации он возрастает почти 1.6 раз — до 0.14 мкмоль/Дж (1.4 молекул/100 эВ). Негативное влияние аэрации на деградацию ЭГ и ПТ может быть обусловлено реакциями кислорода с гидроксильными радикалами, приводящими к образованию перекисных радикалов, которые более устойчивы к дегидратации [6]. Очевидно, более высокий выход деградации ЭГ обусловлен меньшим числом ОН-групп и, соответственно, более короткой реакционной последовательностью.

Рисунки 3 и 4 показывают, что поглощенная доза, необходимая для глубокой деградации ЭГ

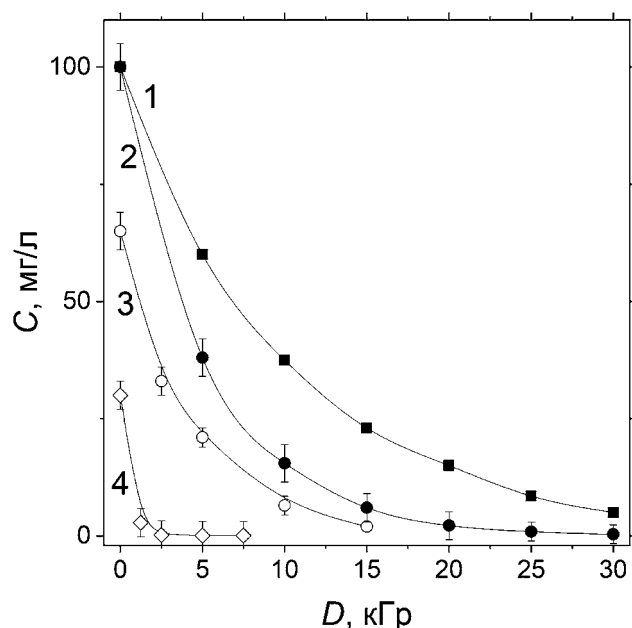


Рис. 4. Зависимость содержания глицерина в облучаемом водном растворе от его исходной концентрации (1, 2—100 мг/л; 3—65 мг/л; 4—30 мг/л; 1 — с аэрацией, 2—4 — без аэрации) и поглощенной дозы D .

и ПТ, существенно уменьшается с увеличением степени их разбавления. При этом начальный выход деградации растворенного спирта сохраняется на том же уровне, что и в более концентрированном растворе — около 0.22 и 0.14 мкмоль/Дж для ЭГ и ПТ соответственно. При исходной концентрации спирта 100 мг/л в аэрируемых растворах нормативная концентрация ЭГ и ПТ не достигается даже при дозе 30 кГр. В растворах без принудительной аэрации требуемая степень деградации спирта становится достижимой. Для нормативной очистки раствора ЭГ с начальной концентрацией 100 мг/л требуется доза около 21 кГр; при начальной концентрации 65 мг/л — около 13 кГр; а при начальной концентрации 30 мг/л — около 2.2 кГр. В случае растворов ПТ необходима доза около 25 кГр при исходной концентрации 100 мг/л, 17 кГр при исходной концентрации 65 мг/л и 1.8 кГр в растворе с исходной концентрацией 30 мг/л.

Таким образом, наилучшая очистка водных растворов наблюдается при более низких начальных концентрациях ЭГ и ПТ. В практике электронно-лучевой очистки экономически оправданными являются дозы до 5 кГр [4, 12]. В случае растворов ЭГ и ПТ такие дозы достаточны для нормативной очистки растворов с начальной концентрацией 30–40 мг/л. При начальной концентрации 30 мг/л требуемая доза не превышает 2.5 кГр, что указывает на перспективность применения метода

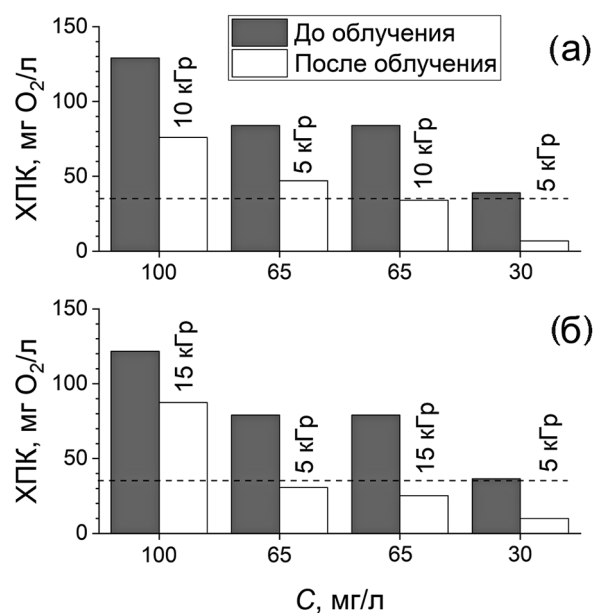


Рис. 5. Влияние исходной концентрации ЭГ (а) и ПТ (б) на показатель химического потребления кислорода (ХПК) в облученных водных растворах (без аэрации).

электронно-лучевой обработки для деградации растворенных ЭГ и ПТ.

Влияние поглощенной дозы на изменение ХПК

Конечно, электронно-лучевая очистка сточной воды должна обеспечивать нормативное снижение концентрации не только многоатомного спирта, но и интегральной концентрации продуктов радиолитического разложения. Наиболее информативным интегральным показателем может служить ХПК — химическое потребление кислорода. Теоретически на окисление 1 молекулы этиленгликоля ($M = 62$) требуется 2.5 молекул кислорода. Соответственно в растворе 100 мг/л этиленгликоля $ХПК = 129$ мг O_2 /л. В свою очередь, на окисление 1 молекулы глицерина ($M = 92$) требуется 3.5 молекул кислорода. Соответственно в растворе 100 мг/л глицерина $ХПК = 121.7$ мг O_2 /л. Фактическое значение ХПК исследованных растворов согласуется с этими расчетными значениями.

Рисунок 5 представляет показатели ХПК исходных и облученных растворов ЭГ и ПТ разной степени разбавления. Видно, что при начальной концентрации 100 мг/л и поглощенной дозе 10–15 кГр значение ХПК оказывается существенно выше нормативного значения, 35 мг O_2 /л. То есть при этой концентрации радиолитическая деградация ЭГ и ПТ приводит к образованию радиационно-стойких продуктов, которые

вносят существенный вклад в интегральный показатель ХПК. Причем, как показывает сравнение рис. 3–5, стойкость этих продуктов выше, чем стойкость исходных ЭГ и ПТ.

В случае растворов с начальным содержанием глицерина 65 мг/л облучение при дозе 5–15 кГр обеспечивает снижения ХПК до нормативных требований. В свою очередь, в растворе 65 мг/л этиленгликоля этот эффект достигается лишь при дозе 10 кГр и более. Однако в растворах с начальной концентрацией 30 мг/л значения ХПК при дозе 5 кГр составляют около 10 и 7 мг O_2 /л для ПТ и ЭГ соответственно. Эти показатели почти втрое ниже нормативного значения. Резкое изменение ХПК при переходе концентрации спирта от 65 до 30 мг/л указывает на достижение оптимального соотношения между количеством молекул примеси и радиационно-индуцируемых радикалов, а также может свидетельствовать о важных изменениях механизма деградации спирта при его разбавлении. В частности, снижение ХПК может свидетельствовать о минерализации растворенных примесей, т. е. о их конверсии в CO_2 и H_2O [4, 11].

Таким образом, при содержании ЭГ и ПТ на уровне 30–40 мг/л электронно-лучевая обработка их водных растворов способна обеспечивать как деградацию многоатомного спирта, так и разложение радиационно-индуцируемых органических продуктов, причем для этого достаточно поглощенных доз излучения около 2–5 кГр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована электронно-лучевая обработка водных растворов этиленгликоля с начальной концентрацией 30–246 мг/л и глицерина с начальной концентрацией 30–100 мг/л. Показано, что облучение обеспечивает эффективную деградацию растворенного этиленгликоля и глицерина с выходом 0.063–0.087 мкмоль/Дж в условиях аэрации и 0.14–0.23 мкмоль/Дж в отсутствие аэрации. Остаточная концентрация ЭГ и ПТ на нормативном уровне 0.25 мг/л и 1 мг/л, соответственно, достигается с наименьшими энергозатратами (до 2–5 кГр) в случае облучения растворов с начальной концентрацией до 30–40 мг/л. Одновременно происходит снижение интегрального показателя ХПК до нормативных требований – ≤ 35 мг O_2 /л.

Разбавление является довольно рациональным приемом. Например, при облучении раствора с начальным содержанием этиленгликоля 250 мг/л для его нормативной очистки потребовалась бы поглощенная доза около 80 кГр. В свою очередь,

при облучении раствора с начальным содержанием этиленгликоля 30 мг/л достаточно дозы около 2.2 кГр. Таким образом, разбавление в 8.3 раза позволяет уменьшить дозу почти в 36.4 раза. В случае глицерина разбавление в 3.3 раза (от 100 до 30 мг/л) позволяет уменьшить дозу почти в 14 раз (от 25 до 1.8 кГр). На практике разбавление сточной воды может осуществляться за счет некоторых других сточных вод или частичного возврата на облучение предварительно очищенного стока в смеси со свежим стоком.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061–3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rebbsdat S., Mayer D.* Ethylene Glycol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.
2. *Christoph R., Schmid, B., Steinberger U., Dilla W., Karinen R.* Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006.
3. *Hilles A.H., Abu Amr S.S., Aziz H.A., Bashir M.J. K.* // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2019. P. 46–69.
4. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environmental Science and Technology. 2020. V. 54. P. 5331–5344.
5. *Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V., Shmanai V.V.* // Free Radic. Res. 2020. V. 54. P. 732–744.
6. *Pikaev A.K., Kartasheva L.I.* // Int.J. Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. P. 395–415.
7. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. P. 314–320.
8. *Lutova Z.B., Panasyuk S.L., Yudin I.V.* // Bull. Saint Petersburg. State Inst. Technol. 2019. P. 18–24.
9. *Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Joyce M.J., Najdanovic-Visak V.* // Ind.Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 21152–21163.
10. *Plan A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Najdanovic-Visak V., Joyce M.J.* // Commun. Chem. 2021. V. 4. P. 132.
11. *Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 146–150.
12. *Ponomarev A.V.* // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 172. P. 108812.

RADIOLYTIC DEGRADATION OF ETHYLENE GLYCOL AND GLYCEROL IN AQUEOUS SOLUTIONS

E. M. Kholodkova^a, A. V. Popova^a, K. A. Artamonova^a, A. V. Ponomarev^{a*}

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^{*}*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

The influence of absorbed dose (up to 90 kGy) and the initial concentrations of ethylene glycol and glycerol (from 30 to 250 mg/L) on their degradation in aqueous solutions under a 3-MeV electron beam has been studied. Aeration of the solutions during irradiation decreased the yield of degradation. In the absence of aeration, the observed initial yields of degradation were about 0.23 $\mu\text{mol/J}$ for ethylene glycol and about 0.14 $\mu\text{mol/J}$ for glycerol. Degradation products formed in aqueous solutions are more resistant to ionizing radiation compared to the parent alcohols. A simultaneous reduction in alcohol concentration and chemical oxygen demand (COD) to standard values was achieved in solutions with an initial concentration of 30–40 mg/L at a dose of no higher than 2–3 kGy.

Keywords: radiolysis, accelerated electrons, ethylene glycol, glycerol, aqueous solution

REFERENCES

1. Rebsdatt S., Mayer D. Ethylene Glycol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.
2. Christoph R., Schmid B., Steinberger U., Dilla W., Karinen R. Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006.
3. Hilles A.H., Abu Amr S.S., Aziz H.A., Bashir M.J.K. // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2019. P. 46–69.
4. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // Environmental Science and Technology. 2020. V. 54. P. 5331–5344.
5. Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V., Shmanai V.V. // Free Radic. Res. 2020. V. 54. P. 732–744.
6. Pikaev A.K., Kartasheva L.I. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. P. 395–415.
7. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M. // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. P. 314–320.
8. Lutova Z.B., Panasyuk S.L., Yudin I.V. // Bull. Saint Petersburg. State Inst. Technol. 2019. P. 18–24.
9. Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Joyce M.J., Najdanovic-Visak V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 21152–21163.
10. Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Najdanovic-Visak V., Joyce M.J. // Commun. Chem. 2021. V. 4. P. 132.
11. Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 146–150.
12. Ponomarev A.V. // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 172. P. 108812.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПАПАИНА

© 2024 г. С. Р. Аллаяров^{1*}, Т. Н. Руднева², С. В. Демидов¹,
У. Ю. Аллаярова¹, С. Д. Чекалина¹

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

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 28.04.2024 г.

После доработки 01.06.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

В макромолекулах папаина, облученных γ -лучами, образуются фрагменты с концевыми первичными аминогруппами, проявляющимися в ИК-Фурье спектрах в виде широкого пика с максимумом при 3440 см^{-1} , а также интенсивная полоса поглощения с центром при 1706 см^{-1} в результате валентных колебаний карбонильных групп. Интенсивность полос поглощения продуктов радиолитического распада линейно растет с дозой облучения папаина. Наряду с ростом дозы облучения наблюдается заметное ослабление интенсивности максимумов пиков поглощения пептидной связи, что свидетельствует о радиационной деструкции основной цепи папаина.

Ключевые слова: папаин, γ -облучение, ИК-Фурье спектры

DOI: 10.31857/S0023119324050087 **EDN** TXPYMC

ВВЕДЕНИЕ

Папаин является растительным ферментом, активный центр которого состоит из остатков аминокислот цистеина-25 и гистидина-159. Излучение может привести к изменениям в активном центре папаина, тем самым оказав влияние на его ферментативную активность. Действительно, по имеющимся данным [1], потеря протеолитической активности в зависимости от радиационной обработки папаина дозой до 10 кГр составляет около 20%, по сравнению с нативным ферментом. Те же дозы облучения были также использованы для сшивки и контроля размера наночастиц папаина, представляющих несомненный интерес в медицине [2]. Однако отсутствие информации в доступной литературе о влиянии дозы облучения свыше 10 кГр на папаин не позволяет определить влияние более широкого диапазона дозы облучения на структурные и другие свойства папаина, хотя они напрямую влияют на токсичность облученного папаина. Этот вопрос в рамках настоящей работы рассматривается

исследованием ИК-Фурье спектроскопией структурных изменений в составе папаина, облученного дозой от 30 до 3000 кГр. Изучение влияния соответствующих доз γ -облучения на ферментативную активность папаина является предметом дальнейших исследований.

Интерпретация ИК-спектров белков, чем является папаин, основывается на интерпретации составляющих белок аминокислот, поэтому исследованию ИК-спектров аминокислот посвящены многочисленные публикации, обобщенные в обзорных работах [3–5]. В общей сложности в ИК-спектрах белков или пептидов выделены до девяти характеристических полос [6], обозначаемых как амид А, амид Б и амиды (I–VII). Они являются характерными полосами поглощения в ИК-диапазоне пептидной связи $-\text{NH}-\text{CO}-$ [7], образующейся в результате поликонденсации аминокислот в процессе формирования белков, содержащих не более 20 типов аминокислотных остатков и самой белковой (полипептидной) цепи. Среди характеристических

ИК-полос поглощения белков наибольшее значения имеют полосы амид I и II, часто используемые для изучения их вторичной структуры. Согласно [8], полоса амида I представляет собой преимущественно валентное колебание $C=O$ амидных групп и существует в области $1600–1700\text{ см}^{-1}$, тогда как полоса амида II представляет собой валентные колебания $C-N$ и существует в области $1480–1575\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, основная цель настоящего исследования – влияние широкого диапазона дозы γ -облучения от 30 до 3000 кГр на ИК-Фурье спектры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали порошок папаина фирмы Ferak.

Гамма-облучение

Облучение образцов γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 23°C на воздухе при мощности дозы облучения 1.8 Гр/с .

ИК-спектроскопия

Анализ образцов папаина методом ИК-спектроскопии проводился в среднем ИК-диапазоне (в диапазоне волновых чисел от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1}) при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Bruker ALPNA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование папаина методом ИК-спектроскопии

Многие пики поглощения в спектре порошка папаина (рис. 1, спектр а) соответствуют данным, представленным в литературе для белков [7–10] и папаина [8, 11]. В нем наблюдается широкая и интенсивная полоса на $3560–3000\text{ см}^{-1}$ с центром при 3263 см^{-1} (рис. 2, спектр а). Согласно [7], полоса поглощения на $3330–3280\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям $N-H$ -связи макромолекул полипептидов, связанных межмолекулярной водородной связью. Следовательно, регистрируемую в спектре папаина полосу с центром при 3263 см^{-1} можно относить к валентным колебаниям $N-H$ -группы с межмолекулярными водородными связями. При этом регистрирующиеся в спектре при 3526 и 3440 см^{-1} полосы указывают на присутствие в структуре папаина NH_2 -групп, не участвующих в образовании водородных связей.

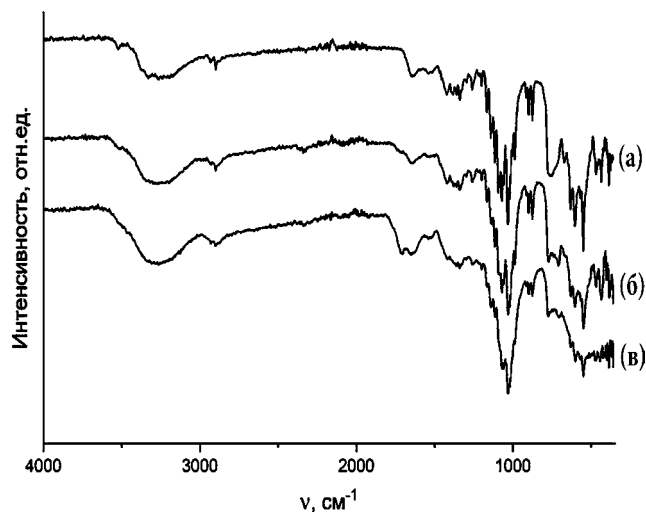


Рис. 1. Вид ИК-спектров образцов папаина в зависимости от дозы γ -облучения (кГр): 0 (а), 100 (б), 3000 (в).

При интерпретации полос в данной области ИК-спектра следует учесть, что колебание $\nu(OH)$ может также в ней проявляться и перекрывать поглощение валентных колебаний $N-H$ -группы пептидной связи папаина.

Таким образом, широкая полоса на $3560–3000\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями $N-H$ -группы, участвующей в образовании водородной связи, частично может быть сформирована поглощением $\nu(OH)$ в составе макромолекул папаина. Малоаметный дублет в районе волновых чисел $3000–2800\text{ см}^{-1}$ отвечает асимметричным (2932 см^{-1}) и симметричным (2898 см^{-1}) валентным колебаниям $C-H$ -связей в CH_2 -группах папаина. При интерпретации полос поглощения в ИК-спектре папаина, как в спектре любого белка, следует учесть их сложную природу в результате наложения полос поглощения функциональных групп различных аминокислот, приводящего к проявлению большого числа широких полос поглощения с многочисленными максимумами (Табл. 1). Полосы амид I и амид II в суммарном спектре папаина регистрируются в области карбонильного поглощения, первая из них находится в интервале $1712–1610\text{ см}^{-1}$, а вторая регистрируется в области $1550–1490\text{ см}^{-1}$. Согласно литературным данным [7], в обычном спектре белка около 60% полосы амид II обусловлены деформационными колебаниями $N-H$ -связи, а остальная часть относится к валентным колебаниям связи $C=O$. В полосе амид I кроме $\nu(C=O)$ (~80%), также поглощают $\nu(C-N)$ (~10%) и $\delta(N-H)$ (~10%). Из чего следует, что в спектре папаина в полосу амид I наибольший

вклад вносят валентные колебания $C=O$ группы, а полоса амид II обусловлена колебаниями $\delta(N-H)$ и $\nu(C=O)$ пептидной связи. В ИК-спектре папаина около 1259 и 631 см^{-1} в виде слабых пиков регистрируются соответствующие полосы поглощения амид III и амид IV. При формировании полосы амид III в разных долях участвуют колебания всех компонент пептидной связи белка [7]: $\nu(CN)$ ($\sim 30\%$), $\delta(N-H)$ ($\sim 30\%$), $\nu(C=O)$ ($\sim 10\%$), $\delta(O=C-N)$ ($\sim 10\%$) и в малой степени ($\sim 20\%$) колебания не пептидных фрагментов макромолекул белка. Получается, что полоса амид III в спектре папаина большей частью обусловлена колебаниями компонент пептидной связи, в основном $\delta(N-H)$ и $\nu(C-N)$ колебаниями. В то же время полоса амид IV в равной степени обусловлена как деформационными колебаниями $O=C-N$ -группы пептидной связи, так и поглощениями колебаний не пептидной части макромолекул папаина. Сильная широкая полоса амид V около 774 см^{-1} в спектре папаина, характерна для внеплоскостных вверных колебаний связи $N-H$. Слабый пик при 603 см^{-1} в свою очередь обусловлен поглощением деформационных колебаний $C=O$ -группы пептидной связи (полоса Амид VI).

Исследование γ -облученного папаина методом ИК-спектроскопии

Общий вид ИК-спектров образцов папаина, облученных различной дозой γ -излучения, представлены на рис. 1 и 2 (спектры б, в) со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения. Они в качественном плане во многом идентичны со спектром необлученного папаина. Тем не менее в результате облучения происходит изменение интенсивности отдельных полос, исчезновение ярко выраженного пика при 3526 см^{-1} , имеющегося в папаине до радиолитиза. В ИК-спектре папаина с дозой облучения растет интенсивность полосы поглощения в области $3560\text{--}3360\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3440 см^{-1} (рис. 2г), связанной, в первую очередь с валентными колебаниями в первичных аминах, $N-H$ -связи, свободной от водородных связей.

Характерные сигналы полос поглощения $C-H$ -связей в спектрах γ -облученного папаина при 2932 и 2898 см^{-1} , связанные соответствующими асимметричными и антисимметричными валентными колебаниями, проявляются с очень малой интенсивностью. Это особенно заметно в ИК-Фурье спектре облученного относительно большими дозами папаина (рис. 2в) и не позволяет однозначно количественно проанализировать влияние дозы γ -облучения на относительное содержание таких фрагментов в облученном папаине.

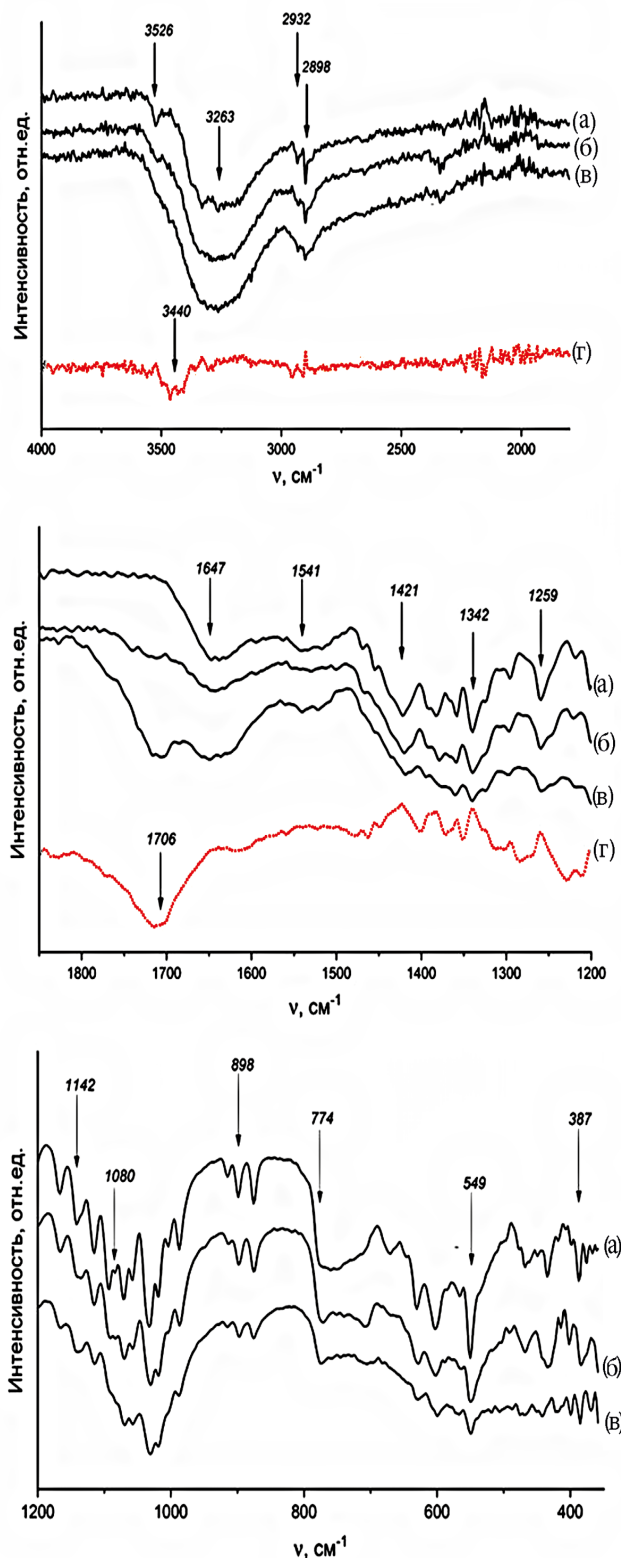


Рис. 2. Расширенные ИК-спектры папаина до (а) и после γ -облучения (б, в) дозой (кГр): 100 (б), 3000 (в). Спектр (г) получен путем вычитания спектра (а) из спектра (в).

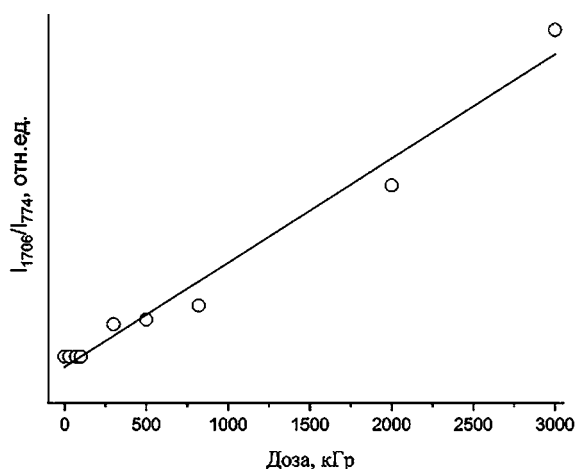


Рис. 3. Зависимость от дозы облучения папаина интенсивности полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ (пик 1706 см^{-1}) относительно интенсивности полосы поглощения $\text{N}-\text{H}$ (пик 774 см^{-1}).

При сравнительном анализе спектров необлученного и облученных образцов папаина на рис. 2 отчетливо видно снижение с дозой облучения интенсивностей полос поглощения $\text{C}-\text{H}$ -связей при 2932 и 2898 см^{-1} в облученном папаине.

Наиболее характерной особенностью ИК-спектра γ -облученного папаина является появление широкой полосы поглощения 1706 см^{-1} , связанной с поглощением валентных колебаний карбонильной группы (рис. 2г). Ее интенсивность растет с дозой облучения (рис. 3), и полоса поглощения уширяется с ростом дозы облучения из-за накопления различных карбонилсодержащих групп. Действительно, в литературе [12] отмечено, что в ходе радиолиза белков образуются различные карбонилсодержащие продукты, большей частью которых являются органические кислоты, альдегиды, оксипроизводные и др.

На фоне роста с дозой облучения интенсивностей полос при 1708 и 3440 см^{-1} наблюдается снижение относительной интенсивности почти всех характеристических полос поглощения полипептидной связи. Из чего следует, что в ходе радиолиза происходит деструкция основной полипептидной связи папаина с образованием и накоплением продуктов, содержащих кислородсодержащие фрагменты и концевые первичные аминокруппы. Разумеется, сравнивая изменения от дозы облучения интенсивности полос поглощения, ответственных за CH , и CH_2 фрагменты, можно было бы оценить степень их участия в процессе радиационного превращения папаина. Однако их пики поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ регистрируются

с очень низкой интенсивностью, особенно в ИК-спектрах облученного папаина, что не позволяет более достоверно определить в них изменения интенсивности от дозы облучения.

Необходимо отметить, что из-за накопления в структуре макромолекул папаина хромофорной карбонильной, а также ауксохромной гидроксильной группы, первоначальный белый цвет папаина постепенно меняется сначала на светло-желтый, а затем в темно-желтый цвет с повышением дозы облучения.

Таким образом, сопоставление ИК-спектров исходного и γ -облученного папаина показывает, что при радиолизе данного фермента на воздухе в составе макромолекул папаина образуются и накапливаются кислородсодержащие и первичные аминокруппы (табл. 1).

Еще одной характерной чертой γ -облучения папаина на воздухе является снижение с дозой облучения относительной интенсивности характеристических полос полипептидной $\text{NH}-\text{CO}$ -связи папаина. Полученные результаты показывают, что в процессе облучения папаина дозой $30-3000\text{ кГр}$ основным процессом является распад полипептидной связи. К сожалению, в спектрах как исходного, так и облученного папаина нам не удалось выделить полосы поглощения, характерные серосодержащим связям [7]: $\nu(\text{S}-\text{H})$ (2635 см^{-1}), $\delta(\text{S}-\text{H})$ ($895-785\text{ см}^{-1}$) и $\nu(\text{C}-\text{S})$ ($750-630\text{ см}^{-1}$), хотя в составе макромолекул папаина находятся одна сульфогидрильная и три дисульфидных группы.

При этом необходимо отметить, что проведенные нами предварительные эксперименты показали, что полоса поглощения при 1706 см^{-1} появляется в ИК-спектрах образцов, облученных не только на воздухе, но и в вакууме, что свидетельствует о том, что карбонилсодержащие продукты, поглощающие в области 1706 см^{-1} могут образовываться не только в ходе радиационного окисления макромолекул папаина кислородом воздуха.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод о том, что в ИК-спектрах γ -облученного папаина появляются полосы поглощения при 1706 и 3440 см^{-1} , связанные, соответственно, с поглощениями валентных колебаний карбонильной и концевой первичной аминокрупп. С увеличением дозы облучения происходит рост интенсивности и уширение полосы при 1706 см^{-1} в результате накопления различных продуктов радиолиза, содержащих карбонильную группу. Снижение с дозой облучения относительной интенсивности почти всех характеристических полос поглощения полипептидной $\text{NH}-\text{CO}$ -связи папаина свидетельствует

Таблица 1. Соотнесение полос поглощения ИК-спектра папаина до и после радиолитиза γ -лучами ^{60}Co

Экспериментальные данные					Литературные данные [7, 9,10, 13–16]	Отнесение ⁶
Волновое число, см ⁻¹						
Доза облучения, кГр						
0	700 ^В	700 ^Г	2000 ^Г	3000 ^Г	0	
3526 ср.	3526 о. о. сл.	3526 о. о. сл.	-	-	3500	ν _{ас} (NH ₂), своб.
				-	3550–3520	ν(O–H), связ.
3440 пл.	3440 пл.	3440 пл.	3440 пл.	3440 пл.	3500–3400	ν(NH ₂), своб., первич. амины амиды
3331 сл.	-	-	-	-	3330–3350	ν(N–H), связ., амид А
3263 о. с.	3263 о. с.	3263 о. с.	3263 о. с.	3263 о. с.	3300–3280	ν(N–H), связ., N-однозамещенные амиды
					3370–3270	ν(N–H), вторичные амиды
2932 сл.	2932 о. сл.	2932 о. сл.	2932 о. о. сл.	2932 о. о. сл.	2940–2915	ν _{ас} (–CH ₂ –)
2898, ср.	2898 о. сл.	2898 о. сл.	2898 о. о. сл.	2898 о. о. сл.	2890	ν(C–H)
2336 о. о. сл.	2336 о. о. сл.	2336 о. о. сл.	2336 о. о. сл.	2336 о. о. сл.	2349.3	ν _{ас} (O=C=O), CO ₂
2111 сл.	2111 о. сл	2111 о. сл.	2111 о. сл.	2111 о. сл	2100–2250	ν(C≡C)
-	1706 сл.	1706 сл.	1706 ср.	1706 с.	1745–1700	ν(C=O), дикарбоновые амино- кислоты, сложные эфиры
1648 ср.	1648 ср.	1648 ср.	1648 ср.	1648 ср.	1650	ν(C=O), полоса амид I
1558 о. о. сл.	1558 о. о. сл.	1558 о. о. сл.	1558 о. о. сл.	1558 о. о. сл.	1550–1485	δ(N–H), ν(C–N), полоса амид II
1541 сл.	1541 сл.	1541 сл.	1541 сл.	1541 сл.	-//-	-//-
1520 о. о. сл.	1520 о. о. сл.	1520 о. о. сл.	1520 о. о. сл.	1520 о. о. сл.	-//-	-//-
1508 о. о. сл.	1508 о. о. сл.	1508 о. о. сл.	1508 о. о. сл.	1508 о. о. сл.	-//-	-//-
1470 о. сл.	1470 о. сл.	1470 о. сл.	1470 о. сл.	1470 о. сл.	1465	δ(CH ₂)
1455 о. сл.	1455 о. сл.	1455 о. сл.	1455 о. сл.	1455 о. сл.	1450	δ _{ас} (CH ₃)
1437 пл.	1437 пл.	1437 пл.	1437 пл.	1437 пл.	1432	δ(CH ₂)
1421 ср.	1421 ср.	1421 ср.	1421 ср.	1421 ср.	1420	δ(CH ₂)
1395 пл.	1395 пл.	1395 пл.	1395 пл.	1395 пл.	1399	δ(O–H)
1381 о. о. сл.	1381 о. о. сл.	1381 пл.	1381 пл.	1381 пл.	1382	δ _с (CH ₃)
1359 о. сл.	1359 о. сл.	1359 о. сл.	1359 о. о. сл.	1359 о. о. сл.	1362	δ(CH ₂)
1342 ср.	1342 сл.	1342 сл.	1342 сл.	1342 сл.	1344	δ(C–H)
1296 о. сл.	1296 о. сл.	1296 о. сл.	1296 о. о. сл.	1296 о. о. сл.	1304	δ(C–H)
1259 ср.	1259 сл.	1259 сл.	1259 сл.	1259 сл.	1255–1240	ν(C–N), δ(N–H), полоса амид III
1218 сл.	1218 сл.	1218 сл.	1218 о. сл.	1218 о. сл.	1223	ν(C–O–C)
1166 ср.	1166 ср.	1166 ср.	1166 ср.	1166 ср.	1167	ν _{ас} (O–C–O)
1142 ср.	1142 ср.	1142 ср.	1142 ср.	1142 ср.	1143	ν _{ас} (O–C–O)
1093 о.с.	1093 с.	1093 с.	1093 с.	1093 с.	1093	ν(C–O), ν(C–C)
1070 сл.	1070 о. сл.	1070 о. сл.	1070 пл.	1070 пл.	1071	ν(C–O), ν(C–C)
1056 о. сл.	1056 о. сл.	1056 о. сл.	1056 о. сл.	1056 о. сл.	1048–1053	ν(C–O), ν(C–C)
1032 о.с.	1032 с.	1032 с.	1032 с.	1032 с.	1030	ν(C–O), ν(C–C)
1018 сл.	1018 о. сл.	1018 о. сл.	1018 о. сл.	1018 о. сл.	1014	ν(C–O), ν(C–C)
1004 сл.	1004 пл.	1004 пл.	1004 пл.	1004 пл.	1000	ν(C–O), ν(C–C)
987 ср.	987 сл.	987 сл.	987 сл.	987 сл.	990	δ(COO ⁻)
914 сл.	914 о. сл.	914 о. сл.	914 о. сл.	914 о. сл.	920	δ(CH ₃)
898 ср.	898 сл.	898 сл.	898 сл.	898 сл.	899	δ(C–H)
774 с.	774 с.	774 с.	774 с.	774 с.	860–675	δ(N–H), полоса амид V
706 пл.	706 пл.	706 пл.	706 пл.	706 пл.	-//-	-//-

Таблица 1, продолжение

677 ср.	677 пл.	677 пл.	677 пл.	677 пл.	-//-	-//-
631 ср.	631 сл.	631 сл.	631 сл.	631 сл.	~625	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$, полоса амид IV
603 ср.	603 сл.	603 сл.	603 сл.	603 сл.	~600	$\delta(\text{C}=\text{O})$, полоса амид VI
566 о. сл.	566 о. о. сл.	566 о. о. сл.	566 о. о. сл.	566 о. о. сл.	537–606	-//-
549 с.	549 ср.	549 ср.	549 сл.	549 сл.	-//-	-//-
467 сл.	467 о. сл.	467 о. сл.	467 о. о. сл.	467 пл.	475–365	–CO–NH–Alk, скелетные колебания
433 сл.	433 о. о. сл.	433 о. о. сл.	433 о. о. сл.	433 пл.	-//-	-//-
387 ср.	387 ср.	387 ср.	387 ср.	387 ср.	-//-	-//-

^a интенсивность полосы поглощения: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая, о. о. сл. — очень, очень слабая, пл. — плечо (перегиб);

^b ν — валентное колебание (ν_s симметричное, ν_{as} антисимметричное), δ — деформационное колебание (δ_s симметричное, δ_{as} антисимметричное);

^b облучение папаина γ -лучами производилось в вакууме;

^г облучение папаина γ -лучами производилось на воздухе.

о преобладании радиационной деструкции его основной цепи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена в рамках госзадания № 124013000722–8 с использованием УНУ «Гамматок-100 ФИЦ ПХФ и МХ РАН» и Центра коллективного пользования научным оборудованием ИПТМ РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varca G.H.C., Kadlubowski S., Wolszczak M., Lugão A.B., Rosiak J.M., Ulanski P. // J. Biolog. Macromol. 2016. V. 92. P. 654.
2. Varca G.H.C., Ferraz C.C.F., Lopes P.S., Mathor M.B., Grasselli M., Lugão A.B. // Rad. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 181.
3. Pearson J.F., Slifkin M.A. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 2403.
4. Keppu П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. М.: Мир, 1985. 272 с.
5. Wolpert M., Hellwig P. // Spectrochim. Acta. 2006. V. 64A. P. 987.
6. Pei Y., Wang J., Wu K., Xuan X., Lu X. // Separ. Purific. Technol. 2009. V. 64. № 3. P. 288.
7. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts Third Edition. NY: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
8. Bai Z., Chao Y., Zhang M., Han C., Zhu W., Chang Y. et al. // J. Chem. 2013. V. 2013. Article 938154.
9. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Учебно-методическое пособие. Томск: Издательский дом Томского гос. ун-та, 2016. 60 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: Химический факультет МГУ, 2012. 54 с.
11. Kanbargi K.D., Sonawane S.K., Arya S.S. // Int.J. Food Prop. 2017. V. 20. № 12. P. 3215.
12. Тимофеев-Ресовский Н.В., Савич А.В., Шальнов М.И. Введение в молекулярную радиобиологию: физико-химические основы. М.: Медицина, 1981. 319 с.
13. Кёниг Л.Л. // Успехи химии. 1975. Т. XLIV. Вып. 6. С. 1109.
14. Szymanska-Chargot M., Zdunek A. // Food Biophysics. 2013. V. 8. P. 29.
15. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001. 657 с.
16. Седакова В.А., Громова Е.С. // Вестник фармации. 2011. № 4. С. 17.

FOURIER TRANSFORM IR SPECTROSCOPIC STUDY OF GAMMA-IRRADIATED PAPAIN

S. R. Allayarov ^{a, *}, T. N. Rudneva ^b, S. V. Demidov ^a, U. Yu. Allayarova ^a, S. D. Chekalina ^a

^a*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

^b*Institute of microelectronics technology and high purity materials,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

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

In papain macromolecules irradiated with γ -rays, fragments with terminal primary amino groups are formed, which appear in FTIR spectra as a broad peak with a maximum at 3440 cm^{-1} , as well as an intense absorption band centred at 1706 cm^{-1} as a result of valence vibrations of carbonyl groups. The intensity of the absorption bands of the radiolysis products increases linearly with the irradiation dose of papain. At the same time, with increasing irradiation dose, a marked weakening of the intensity of the maxima of the absorption peaks of the peptide bond is observed, which indicates radiation destruction of the main chain of papain.

Keywords: papain, γ -irradiation, FTIR spectra

REFERENCES

1. Varca G.H.C., Kadlubowski S., Wolszczak M., Lugão A.B., Rosiak J.M., Ulanski P. // J. Biolog. Macromol. 2016. V. 92. P. 654.
2. Varca G.H.C., Ferraz C.C.F., Lopes P.S., Mathor M.B., Grasselli M., Lugão A.B. // Rad. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 181.
3. Pearson J.F., Slifkin M.A. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 2403.
4. Carey P. Biochemical applications of Raman and resonance Raman spectroscopies. M.: Mir, 1985. 272 p.
5. Wolpert M., Hellwig P. // Spectrochim. Acta. 2006. V. 64A. P. 987.
6. Pei Y., Wang J., Wu K., Xuan X., Lu X. // Separ. Purific. Technol. 2009. V. 64. № 3. P. 288.
7. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts Third Edition. NY: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
8. Bai Z., Chao Y., Zhang M., Han C., Zhu W., Chang Y. et al. // J. Chem. 2013. V. 2013. Article 938154.
9. Samsonova L.G. Application of IR and PMR spectroscopy in the study of the structure of organic molecules Textbook. 2016. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University, 60 p.
10. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy (IR Spectra of Main Classes of Organic Compounds: Reference Materials), M.: Khimicheskii Fakul'tet MGU, 2012.
11. Kanbargi K.D., Sonawane S.K., Arya S.S. // Int. J. Food Prop. 2017. V. 20. № 12. P. 3215.
12. Timofeev-Resovsky N.V., Savich A.V., Shalnov M.I. Introduction to Molecular Radiobiology: Physical and Chemical Basis. M.: Medicine, 1981. 319 p.
13. Koenig L.L. // Uspekhi Khimii. 1975. V. XLIV. Iss. 6. P. 1109.
14. Szymanska-Chargot M., Zdunek A. // Food Biophysics. 2013. V. 8. P. 29.
15. Kuptsov A.Kh., Zhizhin G.N. FT-Raman and FT-IR spectra of polymers. M.: Fizmatlit, 2001. 657 p.
16. Sedakova V.A., Gromova E.S. // Bulletin of Pharmacy. 2011. № 4. P. 17.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ ПАПАИНА

© 2024 г. У. Ю. Аллаярова¹, С. В. Демидов¹, С. В. Блохина¹, Т. А. Раевская¹,
Д. В. Мищенко¹, Ю. А. Омельчук², С. Р. Аллаяров^{1*}

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

²Институт ядерной энергии и промышленности Севастопольского
государственного университета, Севастополь, Россия

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

Поступила в редакцию 28.04.2024 г.

После доработки 01.06.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Исследование влияния широкого диапазона доз γ -облучения от 250 до 3000 кГр на острую токсичность папаина при введении лабораторным животным. Впервые обнаружено, что предварительное γ -облучение папаина до 1000 кГр более чем в пять раз снижает токсичность его водных дисперсий при внутрибрюшинном введении. Дальнейшее повышение дозы облучения до 3000 кГр не приводит к заметному изменению токсического воздействия. Результаты исследования указывают на то, что γ -облучение папаина может быть использовано для снижения его токсичности.

Ключевые слова: папаин, γ -облучение, водная дисперсия, острая токсичность

DOI: 10.31857/S0023119324050097 **EDN** TXKSIN

ВВЕДЕНИЕ

Папаин — растительный фермент, получаемый из дерева *Carica papaya*, имеет молекулярную массу 23350. Полипептидная цепь папаина содержит 212 аминокислотных остатков, а его активный центр состоит из остатков аминокислот цистеина-25 и гистидина-159. Стабилизируется папаин тремя дисульфидными мостиками, образованными из шести остатков цистеина [1, 2]. Дешевизна исходного сырья, наличие больших сырьевых ресурсов и неограниченные области применения делают папаин одним из наиболее перспективных материалов для использования в пищевой промышленности и медицине. Являясь растительным ферментом, папаин активно используется во всех доминирующих отраслях пищевой промышленности, в частности при консервировании пищевых продуктов [3], а также для улучшения пластичности и растяжимости сыров [4, 5], расщепления некоторых нерастворимых белковых компонентов,

образующихся во время и после брожения в пивоварении и виноделии [6]. Использование гидролиза белков до пептидов различного размера с помощью папаина нашло применение в пищевых добавках, усилителях вкуса [7, 8] и в производстве биоактивных пептидов [6].

Исследование [9] показало, что папаин может быть использован при лечении кариеса и при биохимических процедурах удаления дентина. Механизм биохимического удаления кариеса включает расщепление полипептидных цепей и/или гидролиз поперечных связей коллагена. Эти поперечные связи придают стабильность коллагеновым фибриллам, которые становятся слабее и, следовательно, легче могут быть удалены при воздействии папаинового геля. Кроме того, папаин используется для лечения ожоговых ран, непроходимости пищевода, а также заживления венозных язв [3].

Папаин, обладая сильным антиангиогенным действием, способствует уменьшению побочных

эффектов, вызванных противоопухолевой терапией, что улучшает качество жизни пациентов [10]. Установлено [11], что папаин проявляет противоопухолевую активность в отношении клеточной линии рака печени HEPG2 [11], может расщеплять фибриновую оболочку раковых клеток до аминокислотной формы [12]. К сожалению, в литературе отсутствует информация о противоопухолевых экспериментах на животных с использованием папаина, кроме исследований *in vitro* на культурах клеток [13]. Тем не менее решающее значение для получения более точных знаний о болезнях человека и животных имеют исследования на животных, позволяющие оценить эффективность и безопасность будущего лекарственного препарата и являющиеся обязательным условием его использования в клинических испытаниях [14]. Кроме того, применение папаина и композитов на его основе в медицине, фармацевтической и пищевой промышленности требует обеспечения стерильности и биологической безопасности используемых материалов. В последнее время для решения этих задач широко применяется радиационная стерилизация, позволяющая эффективно удалять микроорганизмы всех видов, находящиеся на разных стадиях развития. При использовании радиационной стерилизации крайне необходимо сохранение низкой токсичности папаина.

В связи с вышеизложенным предметом настоящего исследования было изучение влияния различных доз γ -облучения на токсичность папаина при внутрибрюшинном и пероральном введении животным — самцам мышей линии BDF₁.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали порошок папаина (Ferak).

Гамма-облучение

Облучение образцов γ -лучами ⁶⁰Со проводили на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 23°C на воздухе при мощности дозы облучения 1.8 Гр/с.

Исследование острой токсичности

Эксперименты на животных проводили на базе УНУ “Питомник и виварий ФИЦ ПХФ и МХ РАН” в соответствии с руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств [15] и с соблюдением принципов гуманного обращения с животными в соответствии с национальными и международными

стандартами. Исследования одобрены этическим комитетом ФИЦ ПХФ и МХ РАН, протокол № 78 от 23.06.2023. В работе использовали самцов мышей линии BDF₁. Диспергированный в дистиллированной воде порошок исходного или γ -облученного папаина вводили животным внутрибрюшинно однократно. Контрольным животным внутрибрюшинно вводили дистиллированную воду без папаина в тех же объемах. Для введения использовали одноразовые шприцы (1.0 мл).

Животных содержали на стандартной сбалансированной диете с использованием экструдированного комбикорма для мелких лабораторных грызунов “ЧАРА” (ЗАО “Ассортимент-Агро”) со свободным доступом к воде.

Токсикологическая оценка облученного папаина также включала однократное внутрижелудочное введение водных растворов папаина мышам с помощью атравматического металлического зонда. После введения исследуемого соединения у животных регистрировали наличие клинических признаков интоксикации: изменение массы тела мышей, сохранение двигательных функций, состояние шерстяного покрова, изменение дыхания, реакцию на внешние раздражители, а также фиксировали дату гибели животных. Визуальный осмотр всех экспериментальных животных проводили ежедневно, признаки отклонения в состоянии здоровья и случаи гибели мышей регистрировали в журнале. Для оценки повреждающего действия папаина на внутренние органы и ткани проводили патологоанатомическое вскрытие после цервикальной дислокации шейных позвонков животного.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Острая токсичность γ -облученного папаина

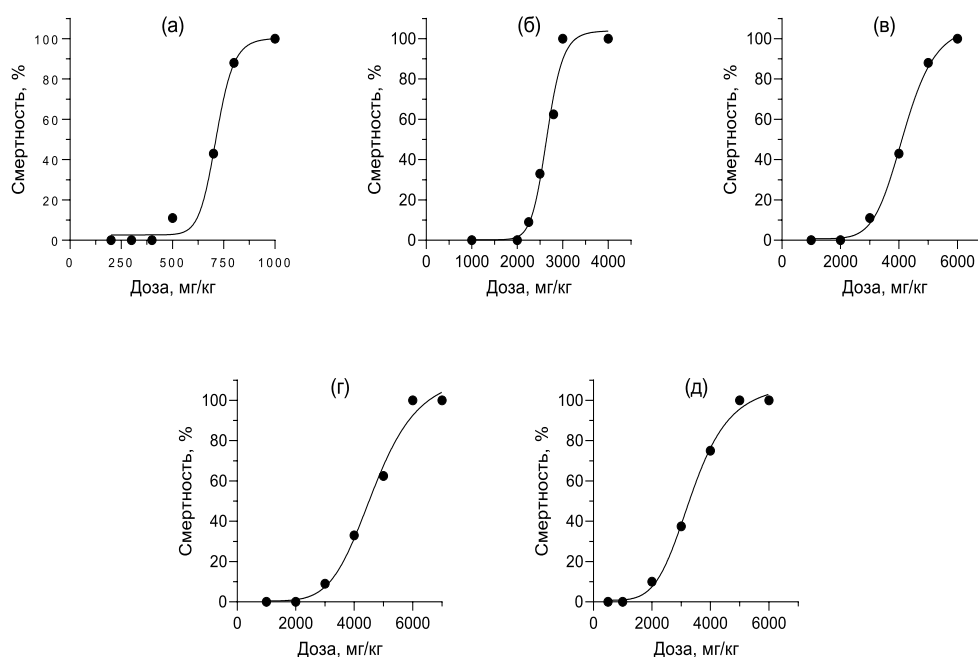
Как известно [1], папаин является чувствительным ферментом, который может подвергаться деградации, окислению и гидролизу при воздействии жестких условий или водной среды с течением времени, что может привести к изменению его ферментативной активности. Результаты исследования радиационной функционализации макромолекул папаина, облученного γ -лучами ⁶⁰Со, свидетельствуют о заметных изменениях в химическом составе папаина в зависимости от дозы облучения порошка папаина при комнатной температуре на воздухе [16]. В облученном папаине образуются и накапливаются продукты деструкции основной цепи и радиационного окисления.

Таблица 1. Параметры острой токсичности исходного и γ -облученного папаина при внутрибрюшинном введении мышам BDF1

Доза облучения, кГр	МПД мг/кг	ЛД ₁₆ мг/кг		ЛД ₅₀ мг/кг		ЛД ₈₄ мг/кг		ЛД ₁₀₀ мг/кг	
		А*	Б*	А*	Б*	А*	Б*	А*	Б*
0	400	538	535	668±50	700	921	900	1047	1000
250	2000	2335	2313	2887±148	2659	3569	2915	3911	3000
1000	2000	3208	3100	3987±203	4130	4956	5053	5440	6000
2000	2000	3135	2967	3915±213	3958	4889	4692	5377	5000
3000	1000	2255	2545	3221±262	3909	4602	4818	5292	5000

А* — расчеты велись по методу пробит-анализа Лигчфилда и Уилкоксона;

Б* — расчеты велись по методу Беренса.

**Рис. 1.** Кривая зависимости “доза—эффект” после однократного внутрибрюшинного введения мышам BDF1 папаина, облученного разными дозами γ -радиации (кГр): 0 (а), 250 (б), 1000 (в), 2000 (г), 3000 (д).

В табл. 1 приведены параметры острой токсичности исходного и γ -облученного папаина при внутрибрюшинном введении животным. Видно, что водные дисперсии папаина, предварительно облученного разными дозами радиации 250, 1000, 2000 и 3000 кГр, оказывают менее токсичное действие, чем дисперсия в воде исходного папаина, не подвергавшегося γ -облучению. В случае использования раствора необлученного папаина полужетельная доза, вызывающая гибель половины подопытных животных (ЛД₅₀), составляет 668 ± 50 мг/кг, тогда как при применении водных дисперсий образцов папаина, облученных дозами 1000, 2000 и 3000 кГр, ЛД₅₀ составляет 3987 ± 203 , 3915 ± 213 и 3221 ± 262 соответственно (табл. 1). Таким образом, предварительное γ -облучение папаина снижает токсичность его водных дисперсий в 4.8–5.9 раз.

В качестве параметров токсичности водных дисперсий исходного и облученных разными дозами образцов папаина служили значения МПД (максимальная переносимая доза, при которой гибели животных не наблюдается), ЛД₅₀ (доза, при которой погибает 50% животных), а также дозы ЛД₁₆, ЛД₈₄ и ЛД₁₀₀, вызывающие гибель 16, 84 и 100% животных соответственно (табл. 1). Для определения параметров токсичности использовали метод графического анализа зависимости по кривой “доза—эффект”. Для этого использовали графики, представляющие соотношение погибших и выживших особей в группах животных, получавших папаин, облученный разными дозами радиации, при последовательном увеличении вводимых дозировок (по методу Беренса). Кривые “доза—эффект” представлены на рис. 1.

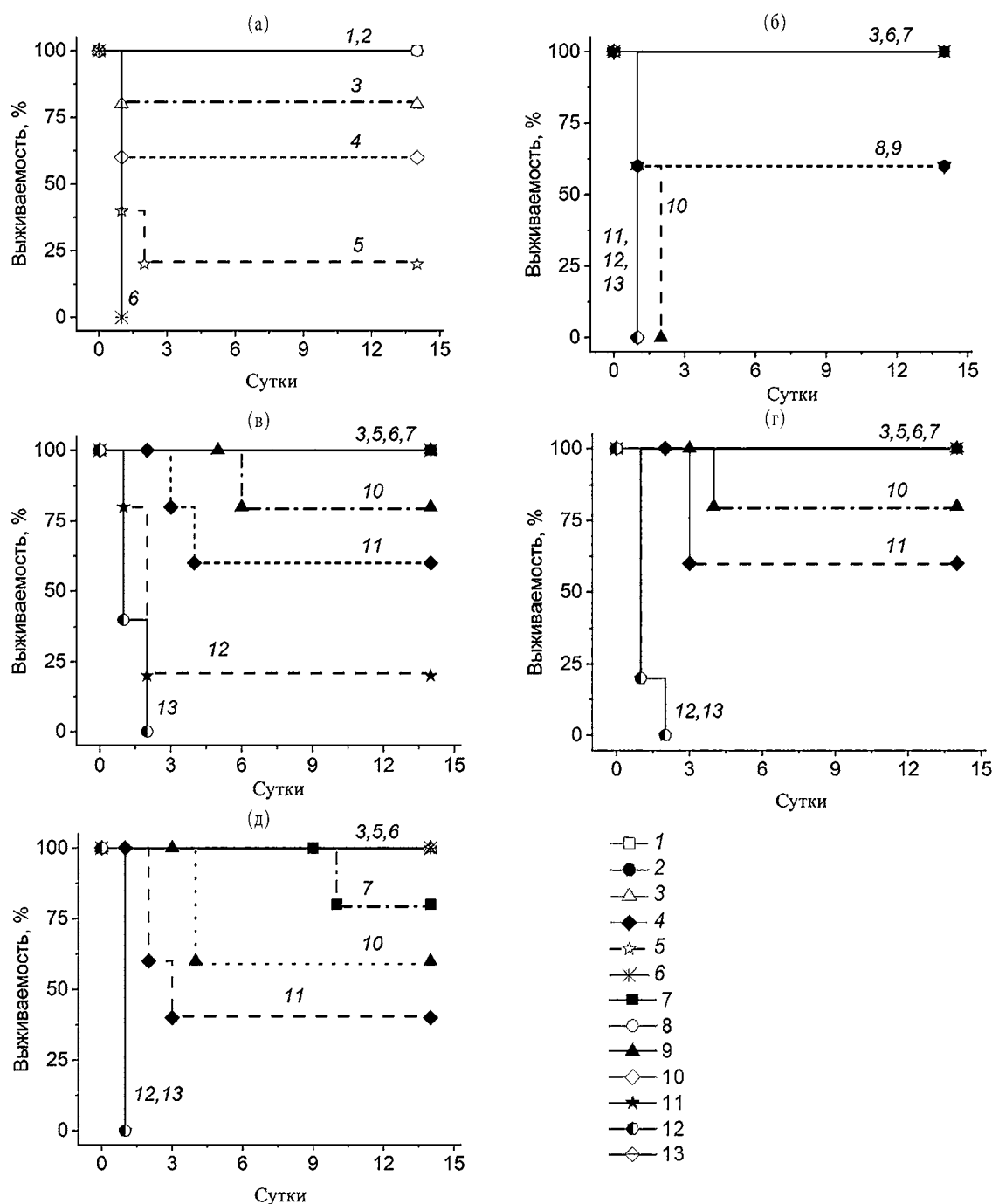


Рис. 2. Выживаемость животных после внутрибрюшинного введения водного раствора необлученного (а) и γ -облученного папаина (250 кГр (б), 1000 кГр (в), 2000 кГр (г), 3000 кГр (д)) в разных дозировках (мг/кг): 400 (2), 500 (3), 700 (4), 800 (5), 1000 (6), 2000 (7), 2500 (8), 2800 (9), 3000 (10), 4000 (11), 5000 (12), 6000 (13). Контрольным группам животных (1) внутрибрюшинно вводили дистиллированную воду без папаина в таком же объеме.

Кроме того, данные по смертности животных при однократном внутрибрюшинном введении исследуемых соединений до и после облучения были подвергнуты пробит-анализу по Finney [17] для определения LD_{50} , LD_{84} и LD_{16} . Стандартную ошибку для полуметальной дозы LD_{50} рассчитывали по формуле:

$$S_{LD_{50}} = (LD_{84} - LD_{16}) / \sqrt{2N}.$$

Летальную дозу LD_{100} рассчитывали согласно формуле:

$$LD_{100} = LD_{84} + (LD_{84} - LD_{50}) / 2.$$

На рис. 2. приведены кривые выживаемости животных после введения водного раствора

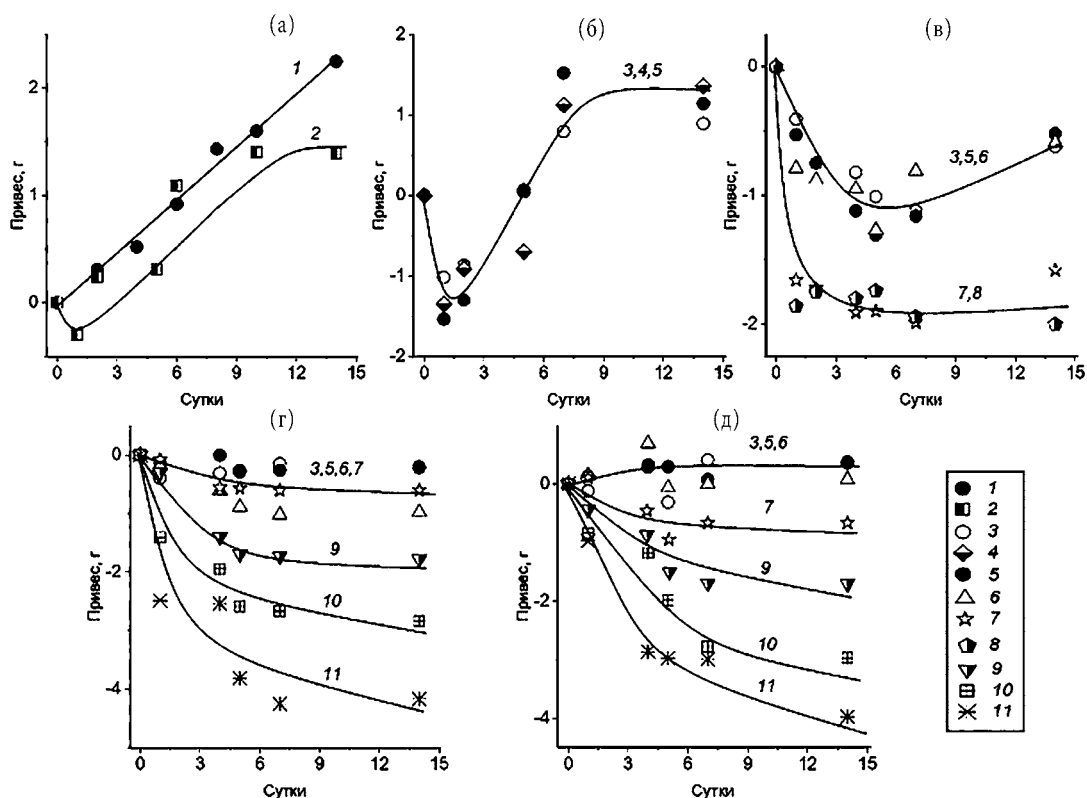


Рис. 3. Изменение средней массы тела экспериментальных животных в ходе контрольного эксперимента (а, кривая 1) и после внутрибрюшинного введения необлученного (а, (кривая 2), б (кривые 3, 4, 5)) и γ -облученного папаина (250 кГр (в), 1000 кГр (г), 3000 кГр (д)) в дозировках 300 мг/кг (2), 500 мг/кг (3), 700 мг/кг (4), 800 мг/кг (5), 1000 мг/кг (6), 2000 мг/кг (7), 2500 мг/кг (8), 3000 мг/кг (9), 4000 мг/кг (10), 5000 мг/кг (11). Контрольным группам животных (1) внутрибрюшинно вводили дистиллированную воду без папаина в таком же объеме.

необлученного и облученного разными дозами папаина при внутрибрюшинном введении мышам различных дозировок папаина. Как видно, несмотря на снижение токсичности папаина после γ -облучения его водной дисперсии, в ходе эксперимента наблюдалась гибель животных, как и в случае введения дисперсии необлученного папаина. После однократного внутрибрюшинного введения раствора нерадиолизованного папаина в дозировке 1000 мг/кг летальный исход регистрировался на первые сутки эксперимента (рис. 2а).

У экспериментальных животных, получивших летальные дозы, после введения водной дисперсии папаина наблюдались признаки интоксикации, а именно диарея, снижение мышечного тонуса и двигательной активности. В условиях эксперимента у животных, получавших внутрибрюшинно дистиллированную воду без папаина, наблюдается линейное со временем прибавление в весе с первого дня наблюдения (рис. 3а, кривая 1). Однако внутрибрюшинное введение как облученного, так и необлученного папаина, негативно сказывается на прибавлении веса подопытными животными. Анализ динамики изменения массы

тела экспериментальных животных, получавших внутрибрюшинно водные дисперсии облученного и необлученного папаина, приведен на рис. 3.

Видно достоверное снижение средней массы тела на 2–3 сутки после введения необлученного папаина с тенденцией к восстановлению массы тела к 9–14 суткам (рис. 3б, кривые 3, 4, 5).

Введение 500 мг/кг необлученного папаина приводит к максимальному снижению среднего веса подопытных животных на 1.5 г через 2 суток. В то же время введение мышам в два раза большего количества папаина, облученного 250 кГр, приводит к снижению их веса всего лишь на 1 г (рис. 3в, кривая 6).

В случае введения того же количества папаина, облученного дозами 1000–3000 кГр, не наблюдается снижения веса в ходе всего эксперимента (рис. 3г, д, кривая 6).

Это еще раз свидетельствует о снижении токсичности папаина после воздействия γ -радиации для подопытных животных при внутрибрюшинном введении, т. е. предварительное γ -облучение папаина снижает неблагоприятное действие на набор веса животными.

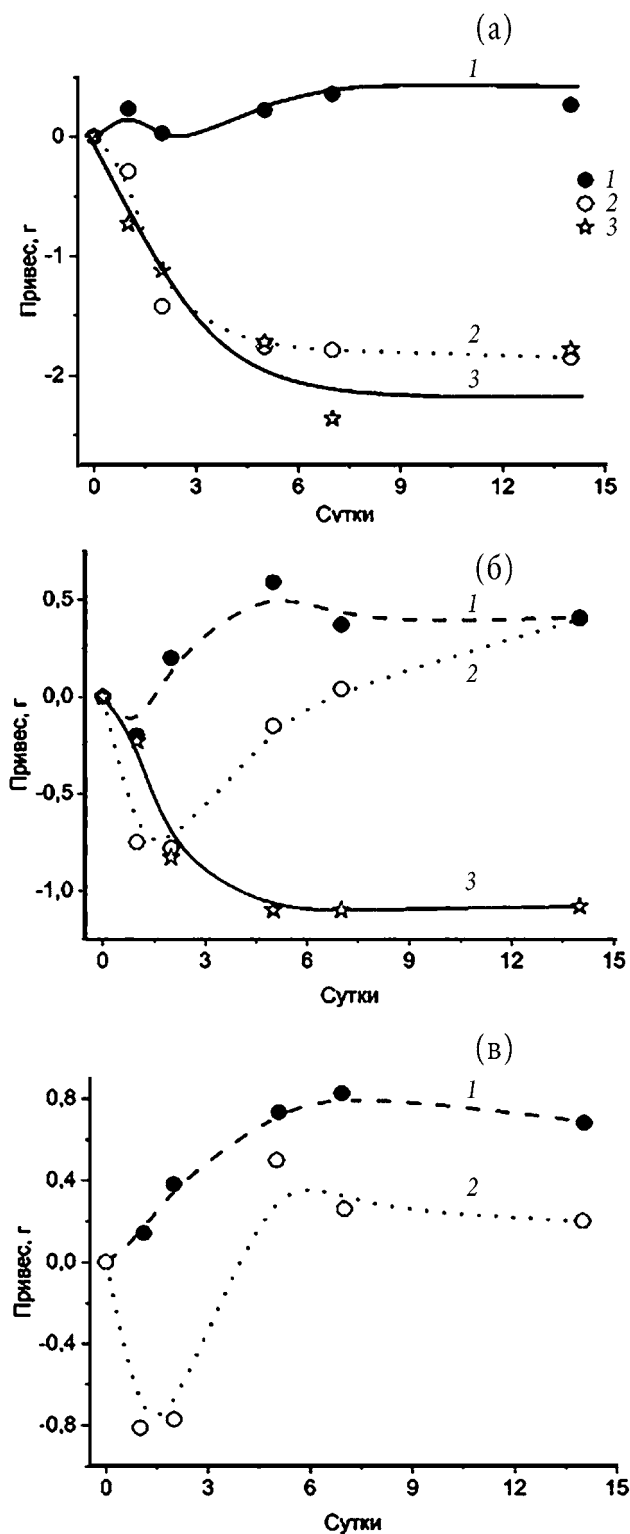


Рис. 4. Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших внутрижелудочно водный раствор необлученного (а) и γ -облученного папаина (б, в). Доза предварительного γ -облучения папаина (кГр): 250 (б), 2000 кГр (в). Внутрижелудочное введение водных растворов папаина посредством металлического зонда производилось однократно в дозах (мг/кг): 5000 (1), 10000 (2), 20000 (3).

Результаты исследования позволяют отнести папаин и его аналоги, γ -облученные дозой до 3000 кГр, к четвертому классу малотоксичных соединений в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 при внутрибрюшинном введении мышам BDF1.

Острая токсичность папаина при внутрижелудочном применении

Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших внутрижелудочно водные растворы необлученного и облученного разными дозами γ -излучения папаина, представлено на рис. 4. Следует отметить, что после перорального введения как необлученного, так и облученного папаина не наблюдалось серьезных клинических проявлений интоксикации, ни одно из подопытных животных не погибло. Поведение экспериментальных мышей в период наблюдения не отличалось от поведения животных контрольной группы, мыши были подвижны, активны и проявляли любопытство. За весь период наблюдения у мышей не было выявлено снижения двигательной активности, нарушения ритма дыхания, расстройств пищеварения.

Тем не менее в ходе данного эксперимента наблюдалось уменьшение средней массы тела мышей после перорального введения папаина в дозе 10000 мг/кг и более. У экспериментальных животных, получавших перорально 5000 мг/кг как необлученного (рис. 4а, кривая 1), так и облученного папаина (рис. 4б, в, кривая 1), было установлено прибавление в весе, причем, чем больше была доза предварительного γ -облучения папаина, тем больше было прибавление веса. В целом эксперименты показали, что наибольший привес наблюдается у животных, перорально получавших папаин, облученный дозой 2000 кГр при дозировке введения 5000 мг/кг. Видимо, внутрижелудочное введение папаина в максимально допустимой дозе, в отличие от внутрибрюшинного введения водного раствора папаина, не оказывает значимого токсического действия на организм лабораторных животных и не вызывает их гибели. К наибольшей токсичности с летальным исходом приводит только внутрибрюшинное введение экспериментальным животным водной дисперсии папаина. Таким образом, снижение острой токсичности исходного папаина может быть достигнуто при помощи предварительного γ -облучения порошка папаина.

В заключение можно выделить следующие изменения в токсических свойствах γ -облученного папаина:

- водные растворы облученных и необлученных γ -радиацией образцов папаина не оказывают значимого токсического действия на организм лабораторных животных и не вызывают их гибели при внутрижелудочном введении (в данном опыте наибольший привес наблюдался у подопытных животных, получавших водный раствор облученного папаина, поскольку облучение папаина уменьшает динамику потери веса подопытными животными);
- морфологическая картина внутренних органов, наблюдаемая при патологоанатомическом вскрытии экспериментальных животных, получавших папаин внутрижелудочно, не отличалась от таковой, наблюдаемой у контрольных животных. Следовательно, облученный папаин, наряду с необлученным, может использоваться в медицинских целях;
- при внутрибрюшинном способе введения водная дисперсия порошка папаина, облученного дозами радиации 250–3000 кГр, оказывает меньшее токсическое действие, чем дисперсия необлученного папаина.

Анализ полученных данных позволяет отнести необлученный папаин к 3 классу умеренно-токсичных веществ, а папаин, облученный дозами 250–3000 кГр, к 4 классу малотоксичных веществ в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [18] при внутрибрюшинном способе введения его водных дисперсий.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена в рамках госзаданий № 124013000722–8 и 124020500019–2 с использованием УНУ «Гамматок-100 ФИЦ ПХФ и МХ РАН» и УНУ «Питомник и виварий ФИЦ ПХФ и МХ РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamphuis I.G., Kalk K.H., Swarte M.B., Drenth J.* // J.Mol. Biol. 1984. V. 179. P. 233.
2. *Wong D.W. S.* Food enzymes: structure and mechanism. NY: Springer Science + Business Media, 1995. P. 139.
3. *Shouket H.A., Ameen I.A., Tursunov O., Kholikova Kh., Pirimov O., Kurbonov N. et al.* // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. V. 614. Article 012171.
4. *Mahajan R.T., Chaudhari G.* // Int.J. Adv. Res. 2014. V. 2. P. 1173.
5. *Abu-Alruz K., Mazahreh A.S., Quasem J.M., Hejazin R.K., El-Qudah J.M.* // Am.J. Agricult. Biol. Sci. 2009. V. 4. P. 173.
6. *Polaina J., MacCabe A.P.* Industrial enzymes: structure, function, and applications. Dordrecht: Springer, 2007. 641 p.
7. *Pietrasik Z., Shand P.J.* // Meat Sci. 2011. V. 88. P. 8.
8. *Bekhit A.A., Hopkins D.L., Geesink G., Franks P.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2014. V. 54. P. 1012.
9. *Beeley J.A., Yip H.K., Stevenson A.G.* // Brit. Dental J.: BDJ online. 2000. V. 188. P. 427.
10. *Mohr H., Desser L.* // BMC Compl. Altern. Med. 2013. V. 13. P. 231.
11. *Akila M., Sushama A., Ramanathan K.* // Int.J. Pharm. Pharm. Sci. 2014. V. 6. P. 160.
12. *Fauziya S., Krishnamurthy R.* // CIB Tech J. Pharm. Sci. 2013. V. 2. P. 25.
13. *Nguyen T.T., Shaw P.N., Parat M.O., Hewavitharana A.K.* // J.Mol. Nutr. Food. Res. 2013. V. 57. P. 153.
14. *Manal E.E.* // EC Clin. Exp. Anatomy. 2018. V. 1. P. 40.
15. *Миронов А.Н., Сакаева И.В., Саканян Е.И., Бунятян Н.Д., Ковалева Е.Л., Л.И. Митькина, Т.Б. Шемерянкина, В.А. Яшкур.* // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2012. № 3. С. 56.
16. *Аллаяров С.Р., Руднева Т.Н., Демидов С.В., Аллаярова У.Ю., Чекалина С.Д.* // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58. №5 (в печати).
17. *Meckroge A.R.* // J. Inst. Actuar. 1952. V. 78. P. 388.
18. *Березовская И.В.* // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. С. 32.

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION DOSE ON PAPAIN TOXICITY

U. Yu. Allayarova^a, S. V. Demidov^a, S. V. Blokhina^a, T. A. Rayevskaya^a,
D. V. Mishchenko^a, Yu. A. Omelchuk^b, S. R. Allayarov^a *

^aFederal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^bSevastopol Institute for Nuclear Energy and Industry,
Sevastopol National University, Sevastopol, Russia

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

Study of the effect of a wide range of γ -irradiation doses from 250 to 3000 kGy on acute toxicity of papain when administered to laboratory animals. It was found for the first time that preliminary γ -irradiation of papain up to 1000 kGy reduces toxicity of its aqueous dispersions at intraperitoneal administration by more than five times. Further increase of irradiation dose up to 3000 kGy does not lead to a noticeable change in the toxic effect. The results of the study indicate that γ -irradiation of papain can be used to reduce its toxicity.

Keywords: papain, γ -irradiation, aqueous dispersion, acute toxicity

REFERENCES

1. Kamphuis I.G., Kalk K.H., Swarte M.B., Drenth J. // J.Mol. Biol. 1984. V. 179. P. 233.
2. Wong D.W.S. Food enzymes: structure and mechanism. NY: Springer Science + Business Media, 1995. P. 139.
3. Shouket H.A., Ameen I.A., Tursunov O., Kholikova Kh., Pirimov O., Kurbonov N. et al. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. V. 614. Article 012171.
4. Mahajan R.T., Chaudhari G. // Int.J. Adv. Res. 2014. V. 2. P. 1173.
5. Abu-Alruz K., Mazahreh A.S., Quasem J.M., Hejazin R.K., El-Qudah J.M. // Am.J. Agricult. Biol. Sci. 2009. V. 4. P. 173.
6. Polaina J., MacCabe A.P. Industrial enzymes: structure, function, and applications. Dordrecht: Springer, 2007. 641 P.
7. Pietrasik Z., Shand P.J. // Meat Sci. 2011. V. 88. P. 8.
8. Bekhit A.A., Hopkins D.L., Geesink G., Franks P. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2014. V. 54. P. 1012.
9. Beeley J.A., Yip H.K., Stevenson A.G. // Brit. Dental J.: BDJ online. 2000. V. 188. P. 427.
10. Mohr H., Desser L. // BMC Compl. Altern. Med. 2013. V. 13. P. 231.
11. Akila M., Sushama A., Ramanathan K. // Int.J. Pharm. Pharm. Sci. 2014. V. 6. P. 160.
12. Fauziya S., Krishnamurthy R. // CIB Tech J. Pharm. Sci. 2013. V. 2. P. 25.
13. Nguyen T.T., Shaw P.N., Parat M.O., Hewavitharana A.K. // J.Mol. Nutr. Food. Res. 2013. V. 57. P. 153.
14. Manal E.E. // EC Clin.Exp. Anatomy. 2018. V. 1. P. 40.
15. Mironov A.N., Sakaeva I.V., Sakanyan E.I., Bunyatyanyan N.D., Kovaleva E.L., Mitkina L.I. et al. // Vedomosti Scientific Centre of expertise of means of medical use. 2012. № 3. P. 56.
16. Allayarov S.R., Rudneva T.N., Demidov S.V., Allayarova U. Yu., Chekalina S.D. // High Energy Chemistry. 2024. V. 58. № 5 (in publication).
17. Mekaropu A.R. // J. Inst. Actuar. 1952. V. 78. P. 388.
18. Berezovskaya I.V. // Chem._Pharm. J. 2003. V. 37. P. 32.

УДК 537.525

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В БЕЗЭЛЕКТРОДНЫХ ВЧИ И СВЧ-РАЗРЯДАХ В ПАРАХ ЙОДА

©2024 г. А. А. Сайфутдинова^{1*}, А. А. Макушев¹, С. С. Сысоев², А. И. Сайфутдинов^{1**}

¹Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева — КАИ, г. Казань, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: aliya_2007@list.ru

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

Поступила в редакцию 31.03.2024 г.

После доработки 02.06.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

В работе в рамках глобальной модели проведены параметрические исследования кинетических процессов безэлектродных высокочастотных индукционных (ВЧИ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) разрядов в плазме в йоде. Для различных режимов получена динамика формирования компонентного состава плазмы. Показано, что на малых временах формируется ион-ионная плазма, а на временах от нескольких долей до единиц миллисекунд происходит переход от ион-ионной к электрон-ионной плазме. Модель позволила определить наиболее оптимальные режимы генерации йодной плазмы в современных электрических ракетных двигателях.

Ключевые слова: неравновесная плазма, атомарный и молекулярный йод, возбужденные состояния, диссоциация

DOI: 10.31857/S0023119324050102 EDN TXIUOR

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день основным топливом электрических ракетных двигателей является инертный газ ксенон [1–5], имеющий наибольший атомный вес (131.3 а. е. м.), сравнительно низкий потенциал ионизации (12.1 эВ) и большое сечение ионизации. Однако с развитием по всему миру микроспутников на первый план вышла проблема, связанная с транспортировкой ксенона. Для его хранения требуется заморозка до жидкого состояния под высоким давлением, что, как итог, включает требование транспортировки громоздкой и тяжелой аппаратуры. В связи с этим во всем мире происходит поиск альтернативных топлив для электрических ракетных двигателей. Одним из таких веществ является йод, который по своим характеристикам сравним с ксеноном. Главным преимуществом йода является то, что его можно хранить и транспортировать в твердом состоянии. Кроме того, по сравнению с ксеноном он легкий в получении. В газообразном состоянии йод существует в молекулярном состоянии, однако высокая степень диссоциации I_2 приводит

к образованию плазмы, похожей на плазму атомарного ксенона. Необходимо отметить, что максимум сечения одноатомной ионизации йода и ксенона составляет соответственно 6×10^{-16} и $4.8 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, соответственно. Кроме того, масса йода больше, а его энергия ионизации ниже по сравнению с ксеноном, что означает, что характеристики двигателя, включая эффективность ионизации и тягу, должны быть лучше [12]. Сегодня двигатели, использующие в качестве рабочей среды йод, активно изучаются в различных научных группах из разных стран, таких как США [5], Германия [8, 9], Франция [10, 11] Россия [6] и Китай [12, 13]. Характеристики двигателя на эффекте Холла, работающего на парах йода, были оценены в работе [5]. Было обнаружено, что производительность сравнима с ксеноном, широко используемым в электродвигателях. Первые результаты полета йодного двигателя были недавно представлены в работе [11]. Авторы обсудили технические проблемы во время эксплуатации двигателя и продемонстрировали, как эти проблемы можно эффективно преодолеть. Результаты оптической

Таблица 1. Учитываемые в модели атомарные и молекулярные возбужденные уровни

i	Обозначение	ϵ_i [eV]	g_i	NIST level
0	$I_{3/2}$	0	4	$^2P_{3/2}$ (основное состояние)
1	$I_{1/2}$	0.9426	2	$^2P_{3/2}$
2	I_{b2}^*	6.7736	18	$(^2P_2)6s^2[2]_{3/2,5/2}, (^2P_1)6s^2[1]_{1/2,3/2}, (^2P_0)6s^2[0]_{1/2}$
3	I_{b3}^*	8.0473	26	$(^3P_2)6p^2[2]_{3/2,5/2}^o, (^3P_2)6p^2[3]_{5/2,7/2}^o, (^3P_2)6p^2[1]_{1/2}^o$
4	I_{b4}^*	8.1848	82	$(^3P_2)6p^2[1]_{3/2}^o$, объединение 5d уровней и выше
5	I_2	0	1	$X^1\Sigma_g^+, v=0$ (основное состояние)
6	I_2^*	2.18	1	$^3\Pi_u$

и электрической диагностики йодной плазмы представлены в работе [10].

Несмотря на достаточно хорошие перспективы применения йода в качестве активной среды в электрических ракетных двигателях, до сих пор не в полной мере исследованы процессы, протекающие в плазме йода. Кроме того, для оптимизации существующих образцов электроракетных двигателей на йоде и их совершенствования необходимо проводить комплексную диагностику параметров плазмы, что зачастую является сложной задачей. Поэтому в настоящее время достаточно широко применяют методы математического моделирования, с помощью которых выполняют расчеты многих параметров газоразрядной плазмы, важных с точки зрения разработки и оптимизации технологий [14].

На сегодняшний день существуют различные модели для описания неравновесной газоразрядной плазмы [15–20]. Для моделирования разрядов в йоде используют как нульмерное, так и одномерное, и двумерное приближения [13, 19, 20]. Однако, как правило, в них учитывается редуцированный набор элементарных процессов. Кроме того, практически во всех работах опускается вопрос о том, в какой степени можно пренебречь молекулярной и электроотрицательной природой йодной плазмы.

В связи с вышесказанным целью представленной работы было проведение параметрических численных расчетов по исследованию динамики формирования плазмы в йоде, определению ее компонентного состава и определению режимов, при которых формируется электрон-ионная плазма, а при каких ион-ионная плазма.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В качестве объекта исследований был выбран безэлектродный разряд, генерируемый с помощью ВЧ-индуктора или с помощью СВЧ-волновода. Это связано в первую очередь с тем, что йод — реагирующий газ, который может сильно влиять

на эрозию электродов. Разрядная камера, аналогичная той, что была рассмотрена в работе [20]. Она представляла собой полый цилиндр, одно из оснований которого является закрытой стенкой, а второе — открытой областью.

В работе, помимо электронов, учитывалось три сорта ионов I^+ , I_2^+ , I^- , пять атомарных возбужденных уровней и один молекулярный возбужденный уровень [21, 22]. Атомарные и молекулярные возбужденные состояния представлены в табл. 1.

В работе учитывались такие кинетические процессы, как возбуждение электронных уровней, прямая ионизация, диссоциация, диссоциативное прилипание, отлипание, рекомбинация, тушение, перезарядка, диссоциация молекулярного иона с образованием атомарного иона и др. Полный набор элементарных процессов в плазме в йоде [21–24], учитываемых в модели, представлен в табл. 2.

Для описания неравновесной плазмы была сформулирована нульмерная или глобальная (Global) модель плазмы [19, 25, 26]. В такой модели предполагается, что мощность, вкладываемая в разряд, распределяется внутри камеры равномерно, а плазма пространственно однородна, т. е. пространственные профили частиц существенно не изменяются по сравнению с их средними значениями по объему. Основные уравнения включают уравнения баланса частиц для различных сортов частиц и записываются следующим образом:

$$\frac{dn_e}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=e} - \Gamma_e \frac{S_{eff}}{V}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_i^-}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I^-}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{I_2}}{dt} = & R_{I_2}^{in} + \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I_2} - \\ & - \Gamma_{I_2} \frac{S_{open}}{V} + \Gamma_{I_2^+} \frac{S_{wall}}{V} + \frac{1}{2} K_{wall, I_{3/2}} n_{I_{3/2}} + \\ & + \frac{1}{2} K_{wall, I^+} n_{I^+} + K_{wall, I_2^+} n_{I_2^+}, \end{aligned} \quad (3)$$

Таблица 2. Учитываемые в модели атомарные и молекулярные возбужденные уровни

№	Реакция	Порог энергии, eV	Константа, м ³ /с	Описание
1	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{3/2} + e^-$	0	$k_{el, I_{3/2}}$	Упругие столкновения
2	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I^+ + e^-$	10.45	$k_{ioniz, I_{3/2}}$	Прямая ионизация
3	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{1/2} + e^-$	0.9426	$k_{ex1, I_{3/2}}$	Возбуждение
4	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{b_0}^* + e^-$	6.7736	$k_{ex2, I_{3/2}}$	Возбуждение
5	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{b_1}^* + e^-$	8.0473	$k_{ex3, I_{3/2}}$	Возбуждение
6	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{b_2}^* + e^-$	8.1848	$k_{ex4, I_{3/2}}$	Возбуждение
7	$I_{1/2} + e^- \rightarrow I_{1/2} + e^-$	0	$k_{el, I_{1/2}}$	Упругие столкновения
8	$I_{3/2} + e^- \rightarrow I_{b_3}^* + e^-$	5.8310	$k_{ex2, I_{1/2}}$	Возбуждение
9	$I_{1/2} + e^- \rightarrow I_{b_4}^* + e^-$	7.1047	$k_{ex3, I_{1/2}}$	Возбуждение
10	$I_{1/2} + e^- \rightarrow I_{b_5}^* + e^-$	7.2422	$k_{ex4, I_{1/2}}$	Возбуждение
11	$I_{1/2} + e^- \rightarrow I_{3/2} + e^-$	-0.9426	$k_{de-ex1, I_{3/2}}$	Девозбуждение
12	$I_2 + e^- \rightarrow I_2 + e^-$	0	k_{el, I_0}	Упругие столкновения
13	$I_2 + e^- \rightarrow I_2^+ + e^-$	9.31	k_{ioniz, I_2}	Прямая ионизация
14	$I_2 + e^- \rightarrow 2I_{3/2} + e^-$	1.542	k_{diss, I_2}	Диссоциация
15	$I_2 + e^- \rightarrow I^- + I_{1/2}$	0	$k_{diss-att, I_2}$	Диссоциативное прилипание
16	$I_2 + e^- \rightarrow I_2^* + e^-$	2.18	k_{ex, I_2}	Возбуждение молекулярного уровня
17	$I_{2(v=0)} + e^- \rightarrow I_{2(v=1, \dots, 10)} + e^-$	0.02575	k_{vib, I_2}	Возбуждение колебательных уровней
18	$I_2^+ + e^- \rightarrow I^+ + I_{3/2} + e^-$	2.18	k_{diss, I_2^+}	Диссоциация молекулярного иона
19	$I^- + e^- \rightarrow I_{3/2} + 2e^-$	3.059	k_{det, I^-}	Отлипание
20	$I^- + I_2^+ \rightarrow I_{3/2} + I_{3/2} + I_{3/2}$	0	$5 \cdot 10^{-14} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5}$	Рекомбинация
21	$I^- + I^+ \rightarrow I_{3/2} + I_{3/2}$	0	$5 \cdot 10^{-14} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5}$	Рекомбинация
22	$I_2 + I_{1/2} \rightarrow I_2 + I_{3/2}$	0	$3,23 \cdot 10^{-17}$	Тушение
23	$I_2 + I^+ \rightarrow I_2^+ + I_{3/2}$	2.18	k_{charge}	Перезарядка

$$\frac{dn_{I_2^*}}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I_2^*} - \Gamma_{I_2^*} \frac{S_{open}}{V} - K_{wall, I_2^*} n_{I_2^*} \quad (4)$$

$$\frac{dn_{I_2^+}}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I_2^+} - \Gamma_{I_2^+} \frac{S_{eff}}{V}, \quad (5)$$

$$\frac{dn_{I_{3/2}}}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I_{3/2}} - \Gamma_{I_{3/2}} \frac{A_{open}}{V} + \Gamma_{I^+} \frac{S_{total}}{V} - K_{wall, I_{3/2}} n_{I_{3/2}}, \quad (6)$$

$$\frac{dn_{I^*}}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I^*} - \Gamma_{I^*} \frac{S_{open}}{V} - K_{wall, I^*} n_{I^*} \quad (7)$$

$$\frac{dn_{I^+}}{dt} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_{i=I^+} - \Gamma_{I^+} \frac{S_{wall}}{V}. \quad (8)$$

Здесь слагаемые G_{ij} и L_{ij} описывают источники образования и гибели частиц n_i сорта i в неупругой реакции сорта j :

$$\left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right)_i = \sum_j (a_{ij}^R - a_{ij}^L) R_j, \quad (9)$$

где скорость реакции определяются следующим образом:

$$R_j = k_j \prod_l n_{lj}^L. \quad (10)$$

Здесь n_{lj}^L — концентрации l -го сорта частиц (реагентов), входящих в левую часть реакции j , k^j — константа реакции, a_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го реагента. Константа реакции зависит либо от температуры электронов T_e , либо от температуры газа T . Константы скоростей реакций для частиц с участием электронов определяются путем свертки сечения процесса σ_i с функцией распределения $f(w)$:

$$k_j = \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty w \sigma_i(w) f(w) dw. \quad (11)$$

Сечения, используемые в модели, были взяты из работы [21]. Функция распределения электронов определялась из локального кинетического уравнения Больцмана [27].

В правые части уравнений (1)–(9) входят также диффузионные потери заряженных и нейтральных частиц на стенках. Они определяются с помощью слагаемых следующего вида, соответственно,

$$\left(\frac{\delta n_i}{\delta t}\right) = \Gamma_i \frac{S_{wall}}{V}, \quad \left(\frac{\delta n_j}{\delta t}\right) = K_{wall,j} n_j, \quad (12)$$

где V и S_{wall} – объем плазмы и площадь границ плазмы соответственно. Потоки на стенки Γ_i выражаются [26] как

$$K_{wall,j} = \left(\frac{\Lambda^2}{D_j} + \frac{V}{S} \frac{4}{\bar{v}_j} \frac{(2 - \gamma_j)}{\gamma_j} \right)^{-1}, \quad (13)$$

$$\Gamma_{I^+} = h n_{I^+} u_{B,I^+}, \quad \Gamma_{I_2^+} = h n_{I_2^+} u_{B,I_2^+}, \quad \Gamma_{I^-} = 0, \quad (14)$$

$$\Gamma_e = \Gamma_{I^+} + \Gamma_{I_2^+}. \quad (15)$$

Здесь D_j – коэффициент диффузии, $\bar{v}_j = (8k_B T_i / \pi m_i)^{1/2}$ – средняя скорость нейтральной частицы, $u_B = (eT_e/m_p)^{1/2}$ – скорость Бома положительно заряженного иона, γ_j – вероятность реакции на стенке. Эффективная диффузионная длина Λ для цилиндра равна

$$\Lambda^2 = \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2.405}{R} \right)^2 \right]^{-1} \quad (16)$$

Потери отрицательных ионов на стенках камеры отсутствуют. Предполагается, что они удерживаются слоями пространственного заряда.

Определим области потерь частиц для стенок и открытой области камеры, используемые в уравнениях баланса следующим образом $S_{wall} = S_{wall1} + S_{wall2} = 2\pi RL + \pi R^2$ – площади боковой стенки и основания; $S_{open} = \pi R^2$ – площадь боковой открытой стенки камеры, через которую электроны, ионы и нейтралы покидают разрядную камеру. $S_{eff} = S_{wall1} h_{R,p} + S_{wall2} h_{R,p} = \pi R^2 h_{R,p} + 2\pi RL h_{R,p}$ – общая эффективная площадь потерь на стенках положительных ионов и электронов. Ионные отношения h_p получены из аналитических моделей электроотрицательной ВЧ-плазмы [26]. Согласно этим моделям, они определяются рядом пространственных ионных профилей, объединенных множителем [26]. В качестве замечания необходимо отметить, что степень электроотрицательности изменяет скорость Бома по отношению к электроположительной плазме [26], и эта модификация должна учитываться. Для этого мы адаптируем множитель

$$h_p = (h_{a,p}^2 + h_{c,p}^2)^{1/2}, \quad (17)$$

который сочетает в себе электроположительный слой вблизи стенки и электроотрицательный профиль с плоской вершиной в центре:

$$h_{L,a,p} = 0.86 \left[3 + \frac{L}{2\lambda} \right]^{-1/2} \frac{1}{1 + \alpha_0}, \quad (18)$$

$$h_{R,a,p} = 0.8 \left[4 + \frac{R}{\lambda} \right]^{-1/2} \frac{1}{1 + \alpha_0}, \quad (19)$$

$$h_{c,p} \approx (\gamma^{1/2} + \gamma^{1/2} n_p^{1/2} n_p^{-3/2})^{-1}. \quad (20)$$

Здесь $\gamma = T_e/T_h$ – отношение температуры электронов к температуре тяжелых частиц, $\alpha_0 \approx (3/2)(n_{I^-}/n_e)$ – степень электроотрицательности, и

$$n_p = \frac{15}{16} \frac{v_p}{k_{r,p} \lambda}, \quad (21)$$

$\lambda = [(n_{I_2} + n_{I_{32}} + n_{I^+}) \sigma_i]^{-1}$ – средняя длина свободного пробега ионного пробега и столкновений с перезарядкой, σ_i – сечение ионно-нейтрального упругого столкновения.

Напуск газа в разрядную камеру определяется скоростью притока плазмообразующего газа и определяется соотношением

$$R_{I_2}^{in} = CQ \frac{P_{atm}}{V k_B T_{in}}, \quad (22)$$

где $C = 1,667 \cdot 10^{-8}$ – коэффициент перевода из единиц SCCM в м³/с, Q – массовый расход в единицах SCCM, P_{atm} – атмосферное давление, $T_{in} = 300$ К – температура газа на входе камеры.

Уравнение баланса плотности энергии электронов записывалось следующим образом:

$$\frac{dn_e}{dt} = Q_{abs} - Q_{Che} - Q_{wall} - Q_{el}, \quad (23)$$

где Q_{abs} – поглощенная объемная мощность энергии, Q_{Che} – объемная мощность, расходуемая электронами в результате химических реакций, Q_{wall} – объемная мощность, обусловленная потерями энергии на стенках разрядной камеры и Q_{el} – объемная мощность, обусловленная потерями энергии электронов в результате упругих столкновений.

При индукционном нагреве объемная мощность с ВЧ-генератора представляет собой сумму объемных мощностей, рассеиваемой катушкой Q_{coil} (за счет омического нагрева), и объемной мощности Q_{abs} , поглощаемой плазмой [28]:

$$Q_{RF} = \frac{1}{2} (R_{ind} + R_{coil}) \frac{I_{coil}^2}{V} = Q_{abs} + Q_{coil}. \quad (24)$$

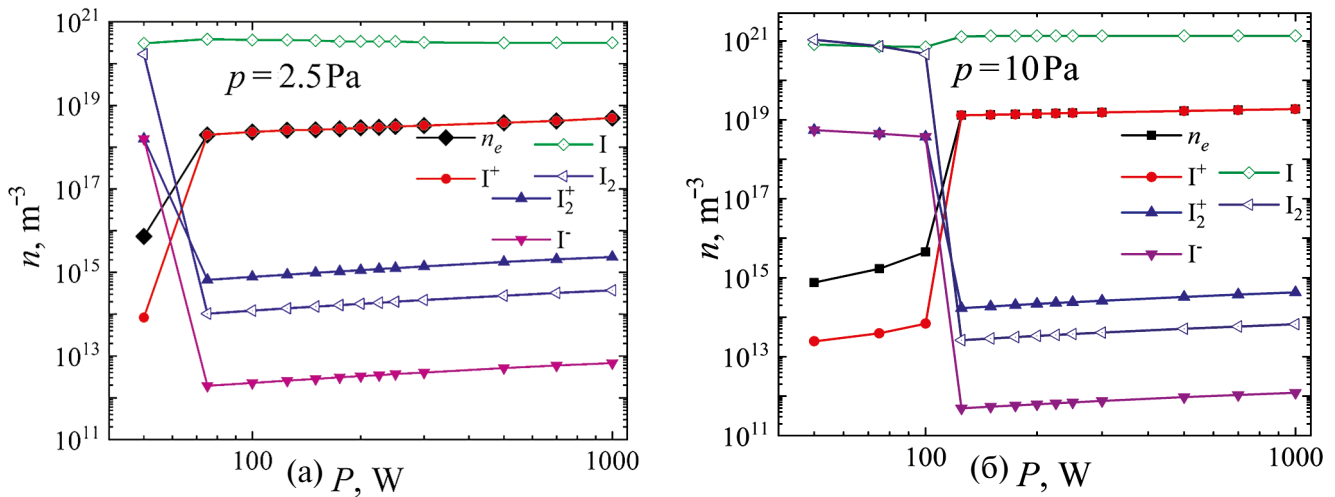


Рис. 1. Зависимости концентрации атомарных и молекулярных частиц йода, а также заряженных частиц от вкладываемой мощности при давлении (а) 2.5 Па и (б) 10 Па.

Поглощаемую мощность определим как

$$Q_{abs} = \frac{1}{2} R_{ind} \frac{I_{coil}^2}{V}, \quad (25)$$

с эффективным сопротивлением R_{ind} эквивалентной схемы системы, состоящей из плазмы и катушки. Мощность, теряемая в катушке, равна [28]:

$$Q_{coil} = \frac{1}{2} R_{coil} \frac{I_{coil}^2}{V}, \quad (26)$$

с сопротивлением катушки R_{coil} . Полное сопротивление катушки, нагруженной плазмой, с N витками и общей длиной l_c , составляет $Z_{ind} = R_{ind} + iL_{ind}\omega$:

$$R_{ind} = \frac{2\pi N^2}{L\omega\epsilon_0} \operatorname{Re} \left[\frac{ikRJ_1(kR)}{\epsilon_p J_0(kR)} \right], \quad (27)$$

$$L_{ind} = L_{coil} \left(1 - \frac{R^2}{R_c^2} + \frac{2\pi N^2}{L\omega^2\epsilon_0} \operatorname{Im} \left[\frac{ikRJ_1(kR)}{\epsilon_p J_0(kR)} \right] \right), \quad (28)$$

с индуктивностью катушки L_{coil} :

$$L_{coil} = \frac{\mu_0 \pi R_c^2 N^2}{l_c}, \quad (29)$$

где R_c – радиус катушки, $k = k_0 \epsilon_p^{1/2}$ и $k_0 = \omega/c$ – скорость света, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и плазменная комплексная диэлектрическая проницаемость:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - i\nu_m)}. \quad (30)$$

В случае СВЧ-разряда, предполагалось, что мощность постоянная во времени и определяется выражением:

$$Q_{MW} = \sigma E^2, \quad (31)$$

где σ – электронная проводимость плазмы, E – однородное по пространству электрическое поле внутри плазмы.

Проводимость плазмы определялась следующим образом:

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \nu}{m(\omega^2 + \nu^2)}. \quad (32)$$

Потери энергии электронов в уравнении (23) определялись следующим образом:

$$Q_{che} = \left(\sum_j G_{ij} - \sum_j L_{ij} \right) \Delta \epsilon, \quad (33)$$

$$Q_{el} = 3 \frac{m_e}{m_j} e (T_e - T_h) n_e n_j K_{el,e-j}, \quad (34)$$

$$Q_{wall} = \bar{\epsilon}_{kin} \Gamma_e \frac{S}{V}. \quad (35)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Численные расчеты были проведены для разряда в цилиндрической камере в диапазоне давлений от 0.5 до 10 Па и в диапазоне вкладываемой мощности от 50 до 1000 Вт. Предполагалось, что разрядная камера имеет радиус $R = 6$ см и длину $L = 10$ см.

На рис. 1а и б представлены установившиеся зависимости концентраций электронов, заряженных частиц, а также атомарных и молекулярных частиц йода в зависимости от вкладываемой мощности при давлении 2.5 и 10 Па соответственно. Видно, что при малой вкладываемой мощности до 75 Вт при давлении 2.5 Па и до 100 Вт при давлении 10 Па доминирующими заряженными частицами являются отрицательные атомарные ионы и молекулярные

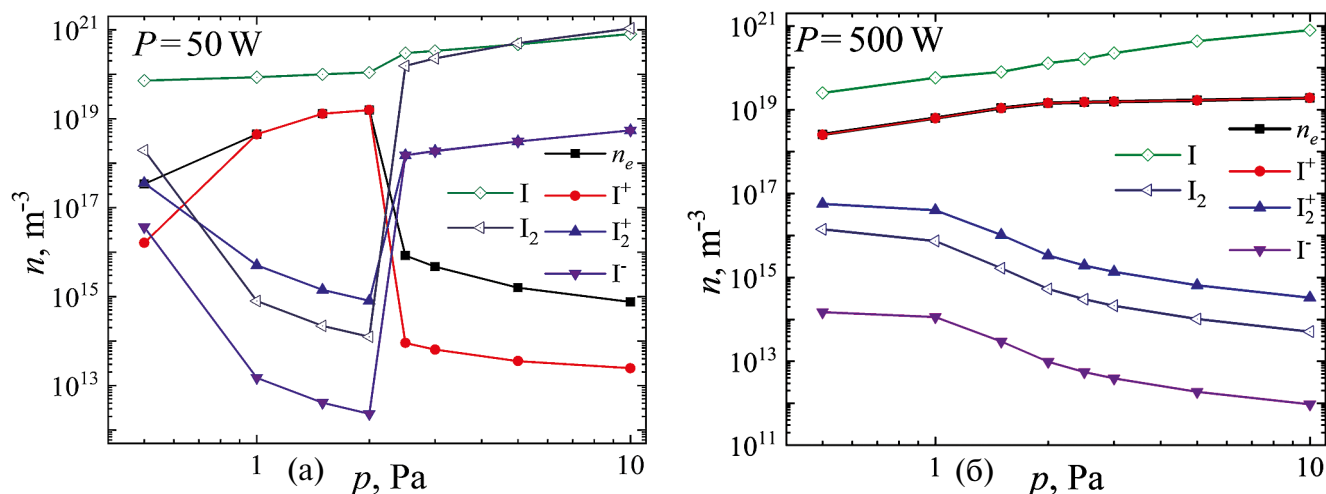


Рис. 2. Зависимости концентрации атомарных и молекулярных частиц йода, а также заряженных частиц от давления при вкладываемой мощности (а) 50 Вт и (б) 500 Вт.

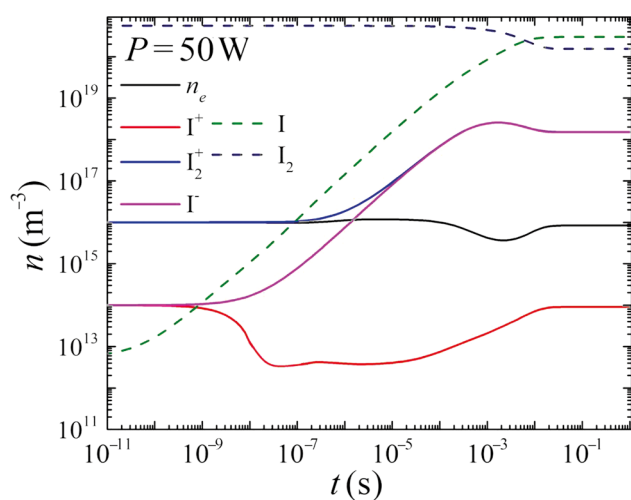


Рис. 3. Динамика изменения параметров плазмы в йоде при давлении 2.6 Па и вкладываемой мощности 50 Вт.

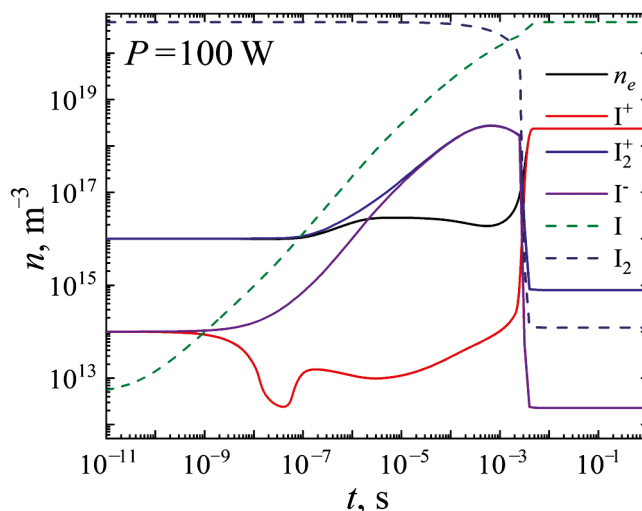


Рис. 4. Динамика изменения параметров плазмы в йоде при давлении 2.6 Па и вкладываемой мощности 100 Вт.

ионы. Другими словами, плазма оказывается ион-ионной. При увеличении вкладываемой мощности происходит резкий переход к электрон-ионной плазме, когда доминирующими заряженными частицами становятся электроны и атомарные ионы йода.

На рис. 2а и б представлены аналогичные зависимости концентраций заряженных и нейтральных частиц от давления для двух различных значений вкладываемой мощности 50 и 500 Вт. Видно, что для малой вкладываемой мощности в диапазоне давлений от 0.5 до 2.5 Па доминирующими заряженными частицами являются электроны и атомарные ионы йода. Однако при увеличении давления от 2.5 до 10 Па видно, что преобладающими заряженными частицами являются отрицательные

атомарные ионы йода и положительные молекулярные ионы йода. При вкладываемой мощности 500 Вт для всех рассматриваемых давлений доминирующими заряженными частицами являются электроны и атомарные ионы йода.

Такой характер поведения заряженных частиц объясняется тем, что при малой вкладываемой мощности и сравнительно высоких давлениях скорости реакций диссоциации оказываются значительно ниже скоростей прилипания. В результате образуется ион-ионная плазма. При увеличении вкладываемой мощности более 100 Вт наблюдается увеличение скоростей диссоциации молекулярного йода, что приводит к образованию классической электрон-ионной плазмы.

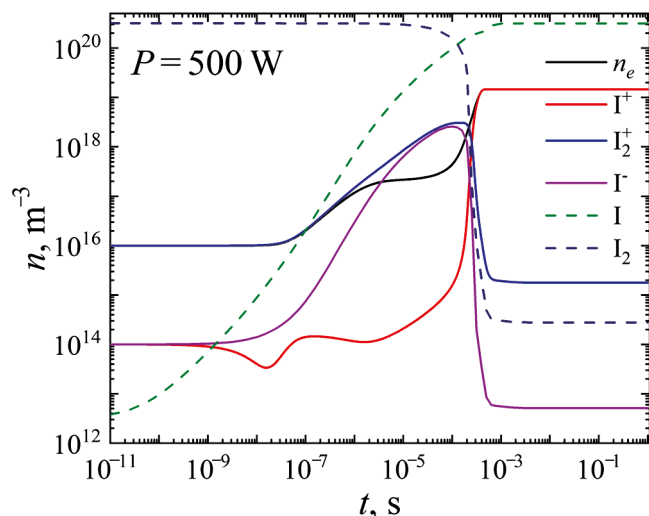


Рис. 5. Динамика изменения параметров плазмы в йоде при давлении 2.6 Па и вкладываемой мощности 500 Вт.

На рис. 3–5 представлена динамика изменения концентраций заряженных частиц, а также атомарного и молекулярного йода при давлении 2.6 Па для различных значений вкладываемой мощности. Из графиков видно, что при вкладываемой мощности 50 Вт доминирующей нейтральной частицей является молекулярный йод до момента времени 7 мс, после 7 мс доминирующей нейтральной частицей становится атомарный йод.

При этом необходимо отметить, что на всем рассматриваемом промежутке времени до установившихся значений доминирующими заряженными частицами являются отрицательные атомарные ионы йода и положительные молекулярные ионы йода.

При увеличении вкладываемой мощности до 100 Вт в момент времени ~2 мс наблюдается интенсивная диссоциация молекулярного йода. Доминирующей нейтральной частицей становится атомарный йод. В этот же момент времени наблюдается смена компонентного состава плазмы: из ион-ионной (отрицательный атомарный и положительный молекулярный ионы йода) она становится электрон-ионной (электроны и положительные атомарные ионы йода).

При увеличении вкладываемой мощности до 500 Вт (рис. 5) наблюдается аналогичная картина, что и при 100 Вт, при этом смена плазмообразующего газа и доминирующих заряженных частиц происходит в момент времени 0.3 мс.

Режимы плазменных двигателей, использующих в качестве рабочего газа пары йода, будут близки по своим характеристикам к двигателям, использующим в качестве рабочего газа ксенон, при условиях, когда будет генерация классической

электрон-ионной плазмы. Очевидно, что этим условиям удовлетворяют те режимы, длительность импульса которых превышает несколько миллисекунд, когда в рабочей камере генерируется электрон-ионная плазма. При этом вкладываемая мощность должна превышать 100 Вт. Условия, при которых формируется ион-ионная плазма, также могут оказаться эффективными, поскольку возникает возможность создания тяги как за счет потока положительных, так и отрицательных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе сформулирована глобальная модель безэлектродных ВЧИ и СВЧ-разрядов в парах йода. Представлен достаточно подробный набор плазмохимических реакций и проведены параметрические численные исследования основных характеристик плазмы в йоде.

Показано, что в случае малой мощности менее 100 Вт и сравнительно высоких давлениях от 3 Па в рабочей камере может генерироваться ион-ионная плазма. При увеличении вкладываемой мощности наблюдается увеличение скоростей диссоциации молекулярного йода, и тем самым генерируется классическая электрон-ионная плазма. Для различных значений вкладываемой мощности представлены динамические зависимости установления основных параметров плазмы при давлении 2.6 Па. Показано, что на малых временах формируется ион-ионная плазма, а на временах от нескольких долей до единиц миллисекунд происходит переход от ион-ионной к электрон-ионной плазме.

Параметрический анализ позволил установить наиболее оптимальные режимы генерации йодной плазмы в современных электрических ракетных двигателях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23_21_00276, https://rscf.ru/project/23_21_00276/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levchenko I. et al. // Applied Physics Reviews. 2018. V. 5. № 1.
2. Kopacz J.R., Herschitz R., Roney J. // Acta Astronautica. 2020. V. 170. P. 93–105.
3. Levchenko I. et al. // Nature communications. 2018. V. 9. № 1. P. 879.
4. Han A., Meng T., Jia S., Tong Y., Ning Z. // Vacuum. 2024. V. 221. P. 112867.

5. Yu D. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2017. V. 26. №. 4. P. 04LT02.
6. Tverdokhlebov O., Semenkin A. // 37th Joint propulsion conference and exhibit. 37th Joint propulsion conference and exhibit. 2001. P. 3350.
7. Szabo J., Pote B., Paintal S., Robin M., Hiller A., Branam R.D., Huffman R.E. // Journal of Propulsion and Power. — 2012. V. 28. №. 4. P. 848–857.
8. Dietz P., Becker F., Keil K., Holste K., Klar P.J. // 36th International Electric Propulsion Conference, Vienna, Austria. 2019.
9. Performance of an iodine-fueled radio-frequency ion-thruster //The European Physical Journal D. 2018. V. 72. P. 1–7.
10. Martinez J.M., Rafalskyi D., Zorzoli Rossi E., Aanesland A. An off-axis iodine propulsion system for the robusta-3A mission. 2020.
11. Marmuse F., Lucken R., Drag C., Booth J.P., Bourdon A., Chabert P., Aanesland A. // 36th International Electric Propulsion Conference (IEPC 2019). 2019.
12. Yang J., Jia S., Zhang Z., Zhang X., Jin T., Li L., Cai Y., Cai J. // Plasma Science and Technology. 2020. V. 22. №. 9. P. 094006.
13. Niu X., Li X., Liu H., and Yu D. // The European Physical Journal D. 2019. V. 73. P. 1–8.
14. Mazouffre S. // Plasma Sources Science and Technology. 2016. V. 25. №. 3. P. 033002.
15. Saifutdinova A.A. et al. //IEEE Transactions on Plasma Science. 2022. V. 50. №. 4. P. 1144–1156.
16. Saifutdinov A.I., Kustova E.V. // Journal of Applied Physics. 2021. V. 129. №. 2.
17. Saifutdinov A., Timerkaev B. // Nanomaterials. 2023. V. 13. №. 13. P. 1966.
18. Saifutdinov A.I. // Plasma Sources Science and Technology. 2022. V. 31. №. 9. P. 094008.
19. Grondein P. et al. //Physics of Plasmas. 2016. V. 23. №. 3.
20. Levko D., Raja L.L. // Journal of Applied Physics. 2021. V. 130. №. 17.
21. Ambalampitiya H.B., Hamilt K.R., Zatsarinny O., Bartschat K., Turner M.A., Dzarasova A., Tennyson J. // Atoms. 2021. T. 9. №. 4. C. 103.
22. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., Team N.A. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. MD. 2021. <https://physics.nist.gov/asd>
23. Greaves C. // Journal of Electronics and Control. 1964. V. 17. P. 171–180.
24. Yeung T.H. Y. and Sayers J. // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1957. V. 70. P. 663.
25. Saifutdinov A.I. et al. //High Energy Chemistry. 2023. V. 57. №. 1. P. 35–52.
26. Kemaneci E., Carbone E., Booth J.P., Graef W., van Dijk J., Kroesen G. // Plasma Sources Science and Technology. 2014. V. 23. №. 4. P. 045002.
27. Tejero-del-Caz A. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2019. T. 28. №. 4. C. 043001.
28. Chabert P., Braithwaite N. Physics of radio-frequency plasmas. Cambridge University Press, 2011. P. 385.

PARAMETRIC ANALYSIS OF PLASMOCHEMICAL PROCESSES IN ELECTRODELESS HFI AND SHF DISCHARGES IN IODINE VAPOR

A.A. Saifutdinova^{a*}, A.A. Makushev^a, S.S. Sysoyev^a, A.I. Saifutdinov^{b**}

^aKazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev — KAI, Kazan, Russia

^bSt. Petersburg State University

*E-mail: aliya_2007@list.ru

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

In this paper, parametric studies of kinetic processes of electrodeless high-frequency induction (HFI) and superhigh-frequency (SHF) discharges in plasma in iodine have been carried out within the framework of a global model. The dynamics of the formation of the component composition of the plasma has been obtained for different modes. It is shown that at small times an ion-ion plasma is formed, and at times from a few fractions to units of milliseconds the transition from ion-ion to electron-ion plasma occurs. The model made it possible to determine the most optimal modes of iodine plasma generation in modern electric rocket engines.

Keywords: nonequilibrium plasma, atomic and molecular iodine, excited states, dissociation

REFERENCES

1. *Levchenko I. et al.* // Applied Physics Reviews. 2018. V. 5. №. 1.
2. *Kopacz J.tR., Herschitz R., Roney J.* // Acta Astronautica. 2020. V. 170. P. 93–105.
3. *Levchenko I. et al.* // Nature communications. 2018. V. 9. №. 1. P. 879.
4. *Han A., Meng T., Jia S., Tong Y., Ning Z.* // Vacuum. 2024. V. 221. P. 112867.
5. *Yu D. et al.* // Plasma Sources Science and Technology. 2017. V. 26. №. 4. P. 04LT02.
6. *Tverdokhlebov O., Semenkin A.* // 37th Joint propulsion conference and exhibit. 37th Joint propulsion conference and exhibit. 2001. P. 3350.
7. *Szabo J., Pote B., Paintal S., Robin M., Hiller A., Branam R.D., Huffman R.E.* // Journal of Propulsion and Power. — 2012. V. 28. №. 4. P. 848–857.
8. *Dietz P., Becker F., Keil K., Holste K., Klar P.J.* // 36th International Electric Propulsion Conference, Vienna, Austria. 2019.
9. Performance of an iodine-fueled radio-frequency ion-thruster // The European Physical Journal D. 2018. V. 72. P. 1–7.
10. *Martinez J.M., Rafalskyi D., Zorzoli Rossi E., Aanesland A.* An off-axis iodine propulsion system for the robusta-3A mission. 2020.
11. *Marmuse F., Lucken R., Drag C., Booth J._P., Bourdon A., Chabert P., Aanesland A.* // 36th International Electric Propulsion Conference (IEPC 2019). 2019.
12. *Yang J., Jia S., Zhang Z., Zhang X., Jin T., Li L., Cai Y., Cai J.* // Plasma Science and Technology. 2020. V. 22. №. 9. P. 094006.
13. *Niu X., Li X., Liu H., Yu D.* // The European Physical Journal D. 2019. V. 73. P. 1–8.
14. *Mazouffre S.* // Plasma Sources Science and Technology. 2016. V. 25. №. 3. P. 033002.
15. *Saifutdinova A.A. et al.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2022. V. 50. №. 4. P. 1144–1156.
16. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V.* // Journal of Applied Physics. 2021. V. 129. №. 2.
17. *Saifutdinov A., Timerkaev B.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. №. 13. P. 1966.
18. *Saifutdinov A.I.* // Plasma Sources Science and Technology. 2022. V. 31. №. 9. P. 094008.
19. *Grondein P. et al.* // Physics of Plasmas. 2016. V. 23. №. 3.
20. *Levko D., Raja L.L.* // Journal of Applied Physics. 2021. V. 130. №. 17.
21. *Ambalampitiya H.B., Hamilt K.R., Zatsarinny O., Bartschat K., Turner M.A., Dzarasova A., Tennyson J.* // Atoms. 2021. T. 9. №. 4. C. 103.
22. *Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., Team N.A.* NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2021. <https://physics.nist.gov/asd>
23. *Greaves C.* // Journal of Electronics and Control. 1964. V. 17. P. 171–180.
24. *Yeung T.H. Y. Sayers J.* // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1957. V. 70. P. 663.
25. *Saifutdinov A.I. et al.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. №. 1. P. 35–52.
26. *Kemaneci E., Carbone E., Booth J.P., Graef W., van Dijk J., Kroesen G.* // Plasma Sources Science and Technology. 2014. V. 23. №. 4. P. 045002.
27. *Tejero-del-Caz A. et al.* // Plasma Sources Science and Technology. 2019. T. 28. №. 4. C. 043001.
28. *Chabert P., Braithwaite N.* Physics of radio-frequency plasmas. Cambridge University Press, 2011. P. 385.