РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК СЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ» НАУЧНОГО СОВЕТА ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



Сборник статей

## «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»

выпуск VI посвященный 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов

Москва – 2019 г.

#### ISBN 978-5-6043679-8-8

«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» : сб. статей. Под ред. Райтмана О.А., Селектор С.Л., Хасбиуллина Р.Р.– Москва: ИФХЭ РАН, 2019. – Вып. VI. – 127с.

Сборник статей подготовлен по материалам, представленным участниками VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов. Содержание сборника в полной мере отражает тематику докладов участников, представленных на различных секциях конференции, и охватывает широкий круг фундаментальных и прикладных проблем, в числе которых самоорганизация функциональных молекул на поверхности раздела; сборка планарных супрамолекулярных систем методами Ленгмюра-Блоджетт и послойной электростатической адсорбции; супрамолекулярные устройства и машины на поверхности; методы исследования ультратонких пленок. Издание адресовано специалистам, работающим в области физической химии, химии молекул и супрамолекулярных систем, химической физики, коллоидной химии и др.

#### Рецензионная комиссия

д.х.н., доц. Селектор С.Л. чл.-корр. РАН Горбунова Ю.Г. д.х.н., проф. Арсланов В.В. д.х.н., проф. РАН Калинина М.А. к.х.н. Райтман О.А. к.х.н. Шокуров А.В. д.х.н., доц. Щербина А.А. к.х.н. Хасбиуллин Р.Р.

#### Ответственный редактор:

к.х.н. Райтман О.А.

# 9 785604 36798

-6043679

#### Редакционная комиссия:

к.х.н. Райтман О.А., д.х.н., доц. Селектор С.Л., к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. Конференция проведена при финансовой поддержке РФФИ, грант№ 19-03-20094.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2019 © Изд. КарниПро, 2019

#### ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

#### VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященной 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов им. Д.И. Менделеева ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель

профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя

член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя

д.х.н. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь

академик РАН М.В. Алфимов (ЦФ РАН, Москва)

член-корр. РАН И.С. Антипин (КГУ, Казань)

академик РАН И.П. Белецкая (МГУ, Москва)

член-корр. РАН С.П. Громов (ЦФ РАН, Москва)

профессор РАН С.З. Вацадзе (МГУ, Москва)

prof. Guilard R. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)

Dr. Denat F. (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, France)

академик РАН Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН, Москва)

prof. B. König, (Universität Regensburg, Germany)

профессор РАН М.А. Калинина (ИФХЭ РАН, Москва)

академик НАНУ Г.Л. Камалов (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)

член-корр. РАН. О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново)

академик РАН А. И. Коновалов (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

Dr. A. Lemeune (Université de Bourgogne, Dijon, France)

профессор РАН А.Г. Мажуга (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

академик РАН В.И. Минкин (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)

академик РАН И. И. Моисеев (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва)

академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва)

академик РАН О.Г. Синяшин (ИОФХ РАН, Казань)

член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

#### Программный комитет

д.х.н., профессор В.В. Арсланов (ИФХЭ РАН, Москва) – председатель, член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (ИОНХ РАН, Москва), professor N. Ibraev (KSU, Karaganda, Kazakhstan), professor E. Zenkevich (BNTU, Minsk, Belarus), член-корр. РАН И.С. Антипин (КГУ, Казань), профессор РАН С.З. Вацадзе (МГУ, Москва), д.х.н., профессор М. А. Грин (МИРЭА-РТУ, Москва), член-корр. РАН С.П. Громов (ЦФ РАН, Москва), к.х.н. Ю.Ю. Енакиева (ИФХЭ РАН, Москва), профессор РАН М.А. Калинина (ИФХЭ РАН, Москва), член-корр. РАН. О.И. Койфман (ИГХТУ, Иваново), академик РАН Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН, Москва), к.х.н. О.А. Райтман (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н. С.Л. Селектор (ИФХЭ РАН, Москва), д.х.н., профессор П.А. Стужин (ИГХТУ, Иваново), член-корр. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск), д.х.н., профессор О.А. Фёдорова (ИНЭОС РАН, Москва)

#### Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель	Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва)	Александрова А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Клюев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)	Кудинова Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шапагин А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Шепелева И.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)	Коряко Н.Е. (ИФХЭ РАН)
д.х.н. Щербина А.А. (РХТУ, Москва)	

#### Регенерируемый тонкопленочный сенсор на основе краун-содержащего гемицианинового хромоионофора

А.В. Александрова<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, А.В. Бакиров<sup>2</sup>, М.А. Щербина<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Продемонстрирована возможность многократной регенерации тонкопленочного краун-содержащего гемицианинового сенсора на катионы ртути раствором хлорида калия.

Abstract

The possibility of multiple regeneration of a crown-containing hemicyanine-based thin-film sensor for mercury cations with a solution of potassium chloride has been demonstrated.

Ртуть - токсичный тяжелый металл, представляющий угрозу для окружающей среды и здоровья человека [1, 2], поэтому очень важна разработка высокочувствительных методов для ее обнаружения. Особое значение в этой сфере приобретает использование для оценки содержания ртути органических хемосенсоров, которые позволяют проводить мониторинг в режиме реального времени. В последние годы флуоресцентное визуальное детектирование ионов металлов находит всё более широкое применение благодаря высокочувствительной, селективной, экономичной и эксплуатационной простоте [3, 4].

Для органических хемосенсоров многократного использования необходимо осуществление регенерации после взаимодействия с аналитом [5], поэтому настоящее исследование направлено на разработку способа возобновления действия флуоресцентного хемосенсора на основе краун-содержащего гемицианинового хромоионофора ChIP21 (рис. 1), селективно взаимодействующего с катионами ртути.



Рис. 1. Структура краун-содержащего гемицианинового хромоионофора ChIP21

На кварцевую подложку методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера переносили монослой ChIP21, затем эти образцы последовательно помещали в растворы перхлората ртути с возрастающей концентрацией в диапазоне 10<sup>-10</sup>-10<sup>-3</sup> М. Все переносы краун-соединения ChIP21 на твердые подложки осуществлялись при формировании монослоя в присутствии катионов бария в субфазе, так как в таких условиях, как было показано ранее, рецепторные свойства исследуемого соединения многократно усиливаются [6, 7]. После достижения концентрации раствора перхлората ртути 10<sup>-6</sup> М, проводилась регенерация пленок. В качестве агента для регенерации пленок исследуемого хромоионофора ChIP21 был выбран раствор хлорида калия, который хорошо подходит для ионного обмена с ионом ртути, приводящего к выделению плохо растворимого хлорида ртути, что должно освобождать ионофорный краун-фрагмент гемицианинового красителя.

Исследование образцов на твердой подложке осуществлялось спектрофлуориметрически. Спектры флуоресценции анализировались по соотношению интенсивностей испускания при облучении светом с длиной волны 470 нм (свободная форма гемицианина в плёнке), 420 нм (комплексы со ртутью 2:1), 380 нм (комплексы 1:1 в плёнке). Для количественной оценки содержания ионов ртути в плёнке был введён коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов и свободного лиганда:

 $K_{\text{CB93}} = \frac{\text{Интенсивность}_{(420+380)}}{\text{Интенсивность}_{470}}$ 

Расчет соотношения интенсивностей  $I_{(420+380)}/I_{470}$  для спектров флуоресценции пленок проводился до и после погружения в раствор перхлората ртути концентрацией 10<sup>-6</sup> M, а затем после погружения в раствор хлорида калия концентрацией 10<sup>-2</sup> M. Далее пластинку снова помещали в раствор перхлората ртути, а после этого повторно регенерировали. Как видно из рисунка 2, в первый раз (после связывания ртути из раствора с концентрацией 10<sup>-6</sup> M) для пленок Ленгмюра-Шеффера наблюдается полная регенерация.



Рис. 2. Величины К<sub>связ</sub>, определённые по спектрам флуоресценции однослойной пленки Ленгмюра-Шеффера: исходная плёнка (1), та же плёнка после экспозиции в  $10^{-6}$  М растворе перхлората ртути (2), после регенерации раствором КСl (3,5,7), после экспозиции в  $10^{-5}$  М и  $10^{-4}$  М растворе перхлората ртути (4) и (6) соответственно.

Однако, несмотря на значимые изменения коэффициента связывания, при повышении концентрации раствора соли ртути до 10<sup>-5</sup> М и выше, достичь полной регенерации не удалось. В то же время пленка, полученная методом Ленгмюра-Блоджетт, показывает более удачные данные по регенерации – после каждого взаимодействия со ртутью погружение в раствор хлорида калия позволяет полностью восстановить пленку (рис. 3.).

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможность многократной регенерации тонкопленочных сенсоров, используемых для определения катионов ртути в водных средах, на основе краунсодержащего гемицианинового красителя, а также показывают преимущества плёнок, сформированных методом Ленгмюра-Блоджетт.



Рис. 3. Величины К<sub>связ</sub>, определённые по спектрам флуоресценции однослойной пленки Ленгмюра-Блоджетт: исходная плёнка (1), та же плёнка после экспозиции в  $10^{-6}$  М растворе перхлората ртути (2), после регенерации раствором КСl (3,5,7,9), после экспозиции в  $10^{-5}$  М,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  М растворе перхлората ртути (4), (6), (8) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-20268

#### Литература

- 1. J. Aaseth, B. Hilt, G. Bjorklund. Mercury exposure and health impacts in dental personnel. Environ. Res. 2018. №164. P. 65–69.
- F. Beckers, J. Rinklebe. Cycling of mercury in the environment: sources, fate, and human health implications: a review. Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 2017. №47. P. 693–794.
- T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel et al. Fluorescent sensor based models for the detection of environmentally-related toxic heavy metals. Sci. Total Environ. 2018. №615. P. 476–485.

- 4. T. Rasheed, C. Li, M. Bilal et al. Potentially toxic elements and environmentally-related pollutants recognition using colorimetric and ratiometric fluorescent probes. Sci. Total Environ. 2018. №69. P. 174-193.
- 5. E. Ermakova, O. Raitman, A. Shokurov, M. Kalinina et.al. A metal-responsive interdigitated bilayer for selective quantification of mercury(II) traces by surface plasmon resonance. Royal society of chemistry. 2016, №141. P. 1912-1917.
- 6. Shokurov A. V., Alexandrova A. V., Lukovskaya et al. The Effect of Alkyl Substituent Length on Receptor Properties of Dithiaaza-Crown-Hemicyanine Monolayers. Macroheterocycles. 2017. Vol.10, №4–5. P.560–566.
- A.V. Shokurov, M.A. Shcherbina, A.V. Bakirov, et al. Rational design of hemicyanine Langmuir monolayers by cation-induced preorganization of their structure for sensory response enhancement. Langmuir. 2018. V. 34, № 26. P. 7690-7697.

## Оксид графена как стабилизатор эмульсий Пикеринга и дисперсной фазы гидрогелей

Е.В. Ермакова, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва,

#### Россия

Проведено моделирование межфазной поверхности водный раствор ОГ/флюид –важнейшей составной части эмульсий Пикеринга и дисперсной фазы гидро(аэро)гелей - планарными системами. Продемонстрирована корреляция между стабильностью адсорбционных слоев в системах водаадслой ОГ-воздух и устойчивостью гидрогелей ОГ, полученных в тех же условиях.

The modeling of the GO aqueous solution/fluid interface as an essential component of Pickering emulsions as well as GO hydro(air)gels by a planar interface is carried out. The correlation between the stability of adsorption layers in water/GO/air systems and the stability of monolithic systems obtained under the same conditions was demonstrated.

Проблематика, относящаяся к совершенствованию иерархически пористых монолитов путем эмульсионного темплатирования с использованием оксида графена (ОГ) в качестве стабилизатора, является актуальной и активно разрабатываемой областью «мягкой химии». С целью выяснения особенностей поведения наночастиц ОГ как стабилизаторов эмульсий Пикеринга и дисперсной фазы гидрогелей, в данной работе проведено моделирование межфазной поверхности водный раствор ОГ/флюид планарными системами (адсорбционные слои и монослои Ленгмюра). Рассмотрены два подхода к формированию монослоев ОГ на поверхности водной субфазы: традиционный метод нанесения монослоя из раствора (растекание) и адсорбция из субфазы.

Изучена адсорбция частиц ОГ на поверхности раздела воздух/вода. Показано, что адсорбционная способность и стабильность адслоев ОГ повышаются с ростом ионной силы и pH (ζ-потенциал наночастиц) водной фазы, с увеличением размера нанолепестков и концентрации коллоидных растворов ОГ. Продемонстрирована корреляция между стабильностью адслоев в системах вода-адслой ОГ-воздух и устойчивостью гидрогелей ОГ, полученных в тех же условиях. Теоретически и экспериментально установлено, что в связи с термодинамическими причинами адсорбция наночастиц на поверхности раздела воздух/вода существенно ниже, чем на поверхности раздела масло/вода. Причем, проведенные исследования показали, что в последнем случае управление характеристиками системы может дополнительно осуществляться путем изменения природы масляной фазы: стабильность адсорбционных слоев повышается в ряду органических соединений: неполярные - полярные – ароматические.

Оптимизированы условия формирования стабильных монослоев растеканием из раствора (дисперсии) ОГ по поверхности водной субфазы. Варьировались соотношения компонентов водно-спиртового раствора ОГ, длительность процесса нанесения монослоя, объем наносимого раствора, размер нанолепестков ОГ, добавляемые в субфазу органические растворители. Впервые изучено влияние температуры на поведение монослоев ОГ на поверхности деионизированной воды. Показано, что с ростом температуры стабильность монослоя возрастает, увеличивается давление разрушения монослоя и статический модуль упругости (Рис. 1 а) Этот результат коррелирует с повышением устойчивости гидрогелей при повышении температуры.

С целью увеличения когерентности монослоев и снижения десорбции ОГ с поверхности водной субфазы, что особенно актуально при использовании лепестков небольшого размера, изучено поведение монослоев оксида графена на субфазах, содержащих катионы кадмия (II), которые способны связывать отдельные нанолепестки ОГ благодаря взаимодействию с атомами кислорода карбоксильных групп, расположенных по периферии частиц ОГ. Двухвалентные катионы кадмия вызывают коренную перестройку структуры монослоя, увеличивая в 2 раза, как площадь, так и поверхностное давление разрушения пленки. Эти характеристики монослоя увеличиваются также с ростом ионной силы субфазы (NaCl) (Рис.1 б).



Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев ОГ (а) на поверхности водной субфазы при температуре 25 и 40°С и (б) на поверхности водной субфазы, водного раствора  $CdCl_2$  (0.01 M) и NaCl (10%, 1.7 M).

Стабильные высокоупорядоченные монослои ОГ, сформированные как на поверхности раствора  $CdCl_2$ , так и на субфазе из концентрированного раствора NaCl, переносили на поверхности твердых подложек методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера. В результате термического восстановления монослоев ОГ (восстановленный оксид графена, вОГ) на поверхности стекла (СВЧ-печь, 0 - 40 мин) краевой угол воды увеличивался с 13 до 60-70°, причем при заданной мощности излучения кинетика нарастания угла и конечные значения зависят от типа пленки (ПЛБ или ПЛШ), давления переноса (5 – 20 мН/м), состава субфазы (CdCl<sub>2</sub> или NaCl) (Рис. 2). Эти данные имеют принципиальное значение, поскольку, в отличие от традиционных ПАВ, наночастицы ОГ демонстрируют возможность *in situ* управления их ГЛБ (смачиваемостью) на межфазных границах, что позволяет осуществлять переключение между типами эмульсий (м/в и в/м), а также создавать множественные эмульсии Пикеринга.



Рис. 2. Зависимость краевого угла пленок Ленгмюра-Блоджетт (а) и Ленгмюра-Шефера (б) вОГ от времени восстановления монослоев ОГ, перенесенных с поверхности водного раствора  $CdCl_2$  (0.01 M) и NaCl (10%, 1.7 M).

Методами СЭМ и АСМ установлена структура пленок, перенесенных на твердые подложки, и выявлены критические параметры, обеспечивающие наиболее однородное заполнение поверхности частицами ОГ. Впервые показано, что независимо от размера лепестков и условий формирования монослоя при его латеральном сжатии образуются только планарные структуры с «face-on» ориентацией (Puc. 3).



Рис. 3. СЭМ (а, б) и АСМ (в, г) микрофотографии монослоев ОГ, перенесенных с поверхности воды (а, в) и водного раствора CdCl<sub>2</sub> (0.01 M) (б, г).

Изучены барьерные свойства адслоев ОГ на поверхности раздела хлороформ/вода. Установлено, что по сравнению с поверхностью раздела, не содержащей ОГ, скорость испарения растворителя в 2 раза уменьшается для адслоя, образованного из водного раствора чистого ОГ и в 12 раз для адслоя, образованного из раствора ОГ и катионов цинка.

Таким образом, полученные в работе результаты имеют принципиальное значение для развития перспективной области междисциплинарной науки: создания новых материалов и устройств на основе графена и его производных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант 18-29-04026.

#### Координационное соединение 2-оксифенил-5-этилфосфоновой кислоты с Cu(II). Синтез, строение, спектральные и биологические свойства.

<u>Ю.И. Рогачёва<sup>1</sup></u>, В.Е. Баулин<sup>1,2</sup>, Д.В.Баулин<sup>2</sup>, Г.С. Цебрикова<sup>2</sup>, В.П. Соловьев<sup>3</sup>, М.Р.Киселев<sup>2</sup>, Е.А. Вихарева<sup>1</sup>, И.С. Иванова<sup>1,2</sup>, А.Б. Илюхин<sup>3</sup>, Е.Н. Пятова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физиологически активных веществ РАН. Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный проезд,1. e-mail: <u>ximik1988200811@rambler.ru</u>

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31;

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. А.Н. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр. 31, Москва, 119991 Россия.

Аннотация: Исследован состав, строение впервые синтезированного координационного соединения 2-оксифенил-5-этил-фосфоновой кислоты с перхлоратом меди(II). . Проведенные теоретические расчёты. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, ЯМР, IR, UV, ТГА-ДГА, X-ray. Получены предварительные данные пох анальгетическая активности.

Annotation: The study of the ligand of 2-hydroxyphenyl-5-ethyl-phosphonic acid. Creation on its basis of a copper (II) complex. The coordinating Cu (II) atom with two ligand molecules leads to the formation of a bidentate tetragonal complex. Conducted theoretical calculations. The resulting compounds were characterized by elemental analysis, NMR, IR, UV, TGA-DGA, X-ray. Their analgesic activity was studied.

Исследование координационных соединений меди с производными салициловой кислоты, является значимым направлением исследований, связанных с изучением проблем молекулярного распознавания, катализа, фотохимии, ферментативных реакций, биологических активностей и созданием радиофармпрепаратов на основе изотопа <sup>64</sup>Cu. 2-оксифенилфосфоновая кислот являются фосфорильными аналогами салициловой кислоты, у которой карбонильная группа заменена фосфорильным фрагментом. Учитывая существенные различия в координационных свойствах, способности к поляризации и в пространственном строении фосфорильной (SP<sup>3</sup>- гибридизация, тетраэдр) и карбонильной (SP<sup>2</sup>-гибридизация, плоская конфигурация) групп, физико-химические свойства И биологическая активность 2оксифенилфосфоновых кислот может отличаться от свойств салициловой кислоты.



Рис.1. Схема получения комплекса Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O.

В рамках реализация стратегии направленного конструирования нового координационного соединения Cu(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой впервые проведен квантово-химический расчет структур исходного фосфорилированного лиганда H<sub>3</sub>L и медного комплекса на его основе (Табл.1).

Таблица 1. Теоретический расчёт структурных параметров 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (лиганда H<sub>3</sub>L) и медного комплекса Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>.

H <sub>3</sub> L	Комплекс Сu(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub>
Длины связей:	Длины связей:
$C_4$ -OH =1.3/6A; $C_3$ -P = 1.80/A;	$C_4$ -OCu =1.982A; $C_3$ -P = 1.825A;
P=O = 1.4/1A; P-OH = 1.60/A;	P=0 = 1.505A; P-0Cu = 1.550A;
$O_{20}$ -H = 0.969A; $O_{23}$ -H = 0.964A.	$O_{18}$ -H = 0.9/0A; $O_{20}$ -Cu = 1.921A
Углы связей:	Углы связей:
$C_3$ -P- $C_{20} = 109.58^\circ$ ; P- $C_{20}$ -	$Cu-O-C_{17}=122^{\circ}; O-P-C_{3}=105,8^{\circ};$
$H_{21}=110.43^{\circ}; C_3-P=O=115.49^{\circ};$	$P-C_3-C_4=119^\circ; C_3-C_4-O_{22}=123, 5^\circ.$
$O_{20}$ -P- $O_{18}$ = 100.33°.	
Углы торсионные:	Углы торсионные:
$O_{23}-C_4-C_3-P = -4.406^\circ;$	$Cu-O_{20}-P-C_3 = -57.01^\circ; Cu-O_{22}-C_4-C_3 = -$
$C_3$ -P- $C_{20}$ -H <sub>21</sub> = -62.29°.	20.14°;
	$O_{42}$ -Cu- $O_{22}$ -C <sub>4</sub> = -158.28°;O44-Cu- $O_{20}$ -P
	=20.22°.

Результат расчётов показал, что лиганд  $H_3L$  с солями Cu(II) образует комплекс состава Cu( $H_2L$ )<sub>2</sub> с квадратно-плоскостным строением, что в дальнейшем было подтверждено данным PCA (Puc.2).

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (табл.2) и устойчивости её комплекса с Cu(II) воде (Табл.3).

N₂	Равновесие	$\log\beta \pm sd$	Равновесие	$\log K \pm sd$
1	H + L = HL		H + L = HL	11.58 ±
		$11.58\pm0.24$		0.24
2	2H + L =	17.94 ±	H + HL =	
	H <sub>2</sub> L	0.28	$H_2L$	$6.36\pm0.37$
3	3H + L =	21.14 ±	$H + H_2L =$	
	H <sub>3</sub> L	0.69	H <sub>3</sub> L	$3.20\pm0.74$

Таблица 2. Константы протонирования H<sub>3</sub>L.

<sup>а</sup> Для упрощения, заряды химических форм не включены в уравнения равновесных реакций: так, указано H + L = HL вместо H<sup>+</sup> + L<sup>3-</sup> = HL<sup>2+</sup> и т.д.  $\log\beta$  - полные (общие) константы протонирования, sd – стандартное отклонение,

log K – ступенчатые константы протонирования: 1) H + L = HL, 2) H + HL = H<sub>2</sub>L, 3) H + H<sub>2</sub>L = H<sub>3</sub>L.

Значения констант устойчивости комплекса Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub> близки с константами устойчивостями медных комплексов салициловой кислоты.

N⁰	Равновесие	$\log\beta \pm sd$	Равновесие	$\log K \pm sd$
1	Cu + L = CuL	$8.91\pm0.06$	Cu + L = CuL	$8.91\pm0.06$
2	$Cu + 2L = CuL_2$	17.30 ±	$CuL + L = CuL_2$	
		0.05		$8.39\pm0.08$
3	Cu + L + OH =	13.39 ±	CuL + OH =	
	Cu(OH)L	0.11	Cu(OH)L	$4.48\pm0.12$
4	Cu + 2L + OH =	21.76 ±	$CuL_2 + OH =$	
	Cu(OH)L <sub>2</sub>	0.44	Cu(OH)L <sub>2</sub>	$4.46\pm0.44$

Таблица 3. Константы устойчивости комплексов Cu<sup>2+</sup> с H<sub>3</sub>L.

•

<sup>а</sup> Для простоты представления равновесий заряды химических форм не указаны, например, Cu + L = CuL вместо Cu<sup>2+</sup> + L<sup>3-</sup> = Cu<sup>2+</sup>L<sup>3-</sup>, Cu + L + OH = CuL(OH) вместо Cu<sup>2+</sup> + L<sup>3-</sup> + OH<sup>-</sup> = Cu<sup>2+</sup>L<sup>3-</sup>OH<sup>-</sup> и т.д.  $\log\beta$  - полные (общие) константы комплексообразования,  $\log K$  – ступенчатые константы комплексообразования, *sd* – стандартное отклонение. Термограмма комплекса  $Cu(H_2L)_2xH_2O$  (Рис.3) представляет собой многоступенчатый процесс. Разложение начинается с потери координированные молекулы воды и последующим пиролизом дегидратированного комплекса, в процессе постепенного нагревания можно выделить четыре периода разложения комплекса с образованием оксида металла в качестве конечного продукта. В основном периоде температурный интервал от 258°C до 360°C включает в себя четырех ступенчатый пиролиз двух органических молекул.



Рис 3. Кривые TG – DTG комплекса  $Cu(H_2L)_2 xH_2O$ .

Показано, что комплекс Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub> обладает флуоресцентными свойствами (Рис. 4).



Рис.4. Спектр флуоресценции комплекса  $Cu(H_2L)_2$  снят при  $\lambda = 288$ нм. Раствор  $Cu(H_2L)_2$  в ДМСО с концентрацией  $10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что 2-окси-4-этилфосфоновая кислота и комплекс Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub> является малотоксичным соединениями (ЛД<sub>50</sub> 3500мг/кг) и по анальгетическому действию комплекс Cu(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub> существенно превосходит

препарат сравнения-анальгин. При этом побочное ульцерогенное воздействие не выявлено (Табл.4).

Таблица 4. Данные по анальгетической активности лиганда  $H_{3}L$  и комплекса  $Cu(H_{2}L)_{2}xH_{2}O_{.}$ 

Соединение	Анальгетическая активность ЕД <sub>50</sub> ,
	ΜΓ/ΚΓ
Лиганд H <sub>3</sub> L	70
$Cu(H_2L)_2xH_2O$	5.8
Анальгин	42

#### Литература

1. Калашникова И. П., Баулин Д. В., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 9. С. 1510–1516. DOI: 10.1134/S0044460X18090159.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00262). Спектральные исследования выполнены при поддержке РНФ (грант № РНФ №19-13-00294).

### Стратегии синтеза фталоцианинатопиридиноксиматов 3*d*-металлов. Переметаллирование или темплатный синтез?

С.В. Дудкин<sup>1</sup>, С.А. Белова (Савкина)<sup>1</sup>, А.С. Белов<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,2</sup>

#### <sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,

#### Россия

Сообщается о разработке стратегий получения и методов синтеза фталоцианинатопиридиноксиматов 3d-металлов. Для получения целевых комплексов использовали как реакцию переметаллирования сурьма-содержащих предшественников, так и темплатную конденсацию 2ацетилпиридиноксима и фталоцианинатов циркония (или гафния) на матрице – ионе соответствующего металла. Использование темплатной конденсации позволило получить ранее недоступные гибридные комплексы.

Synthesis of the hybrid binuclear metallophthalocyaninate-capped 3d-metal trispyridineoximates was reported. The title compounds could be obtain by two approaches: (i) via transmetalation reaction of the labile triethylantimony-capped precursors or (ii) via template condensation of 2-acetylpyridineoxime with zirconium and hafnium(IV) phthalocyaninates on the corresponding metal ion(II) as a matrix. Using of the template condensation allowed us to obtain earlier unavailable hybrid complexes.

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

Фталоцианины – ароматические макрогетероциклические соединения, обладающие рядом ценных свойств, что позволяет делать на их основе современные функциональные материалы [2].

Нами были разработаны стратегии синтеза и получены в мягких условиях с приемлемыми выходами биядерные гибридные фталоцианинатопиридиноксиматы железа и никеля(II) переметаллированием их сурьмасодержащих предшественников под действием эквимолярных количеств фталоцианинатов циркония и гафния(IV) (Схема 1) [3]. Сурьма-сшитые триспиридиноксиматы железа и никеля(II) ([Fe(AcPyOx)<sub>3</sub>(Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>) и [Ni(AcPyOx)<sub>3</sub>(Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)) были получены с высокими выходами темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима и дибромида триэтилсурьмы(V) на матрице – ионе металла(II) в этаноле в присутствии NaHCO<sub>3</sub> в качестве основания (схема 1).



#### Схема 1.

Однако, разработанный нами метод получения этих соединений имеет существенный недостаток – использование в процессе синтеза органических соединений сурьмы. Нам удалось решить эту проблему, используя для получения подобных соединений т.н. «прямой» метод – темплатную конденсацию эквимолярных количеств 2-ацетилпиридиноксима и фталоцианинатов циркония (или гафния) на матрице – ионе соответствующего металла (схема 2) [4], который ранее не использовался при получении фталоцианинат-сшитых оксиматных комплексов из-за низкой Льюисовской кислотности комплексов фталоцианинов. (При этом, как и следовало ожидать, выход целевых соединений при использовании т.н. «прямого» метода вырос. Кроме того, использование темплатной конденсации позволило получить ранее недоступные гибридные фталоцианинатопиридиноксиматы кобальта(III) [5].



Схема 2.

Сравнение выходов биядерных гибридных фталоцианинатопиридиноксиматов железа и никеля(II), полученных прямым методом и переметаллированием их сурьма-содержащих предшественников приведено в табл. 1.

Таблица 1. Выходы биядерных гибридных фталоцианинатопиридиноксиматов железа и никеля(II) и кобальта(III), полученных прямым методом и переметаллированием сурьма-содержащих предшественников

Комплекс	Темплатная конден-	Переметаллирование
Romineke	сация (выход, %)	(общий выход, %)
[Fe(AcPyOx) <sub>3</sub> (ZrPc)](ClO <sub>4</sub> )	83	39
[Fe(AcPyOx) <sub>3</sub> (HfPc)](ClO <sub>4</sub> )	72	42
[Ni(AcPyOx) <sub>3</sub> (ZrPc)](ClO <sub>4</sub> )	68	50
[Ni(AcPyOx) <sub>3</sub> (HfPc)](ClO <sub>4</sub> )	65	46
[Co(AcPyOx) <sub>3</sub> (ZrPc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	40	-
[Co(AcPyOx) <sub>3</sub> (HfPc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	49	-

Состав и строение полученных соединений установлено с использованием данных элементного анализа, ЯМР-спектроскопии ( $^{1}$ H и  $^{13}C\{^{1}$ H}), MALDI-TOF масс-спектрометрии, электронных спектров поглощения и данных PCA.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00357)

#### Литература

- [1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов:* клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, **2018.** 544 с.
- [2] S. Yamamoto, S.V. Dudkin, M. Kimura, N. Kobayashi. *Handbook of Porphyrin Science*, K.M. Kadish, K.M. Smith and R. Guilard (Eds.); World Scientific Publ: Singapore, **2019**, 45, 1-168
- [3] S.V. Dudkin, A.S. Belov, Yu.V. Nelyubina, A.V. Savchuk, A.A. Pavlov, V.V. Novikov, Ya.Z. Voloshin. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251.
- [4] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 418-420.
- [5] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V., Novikov V.V., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* 2019, *12*, 193-197.

#### Ультратонкие пленочные сенсоры на основе дифильных фосфонатсодержащих порфиринов для селективного определения катионов ртути в водных растворах

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, Е.О. Королева<sup>1,3</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>,

А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), Dijon, France

<sup>3</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Установлено, что переход от растворов к организованным пленочным системам на твердых и жидких подложках сопровождается изменением селективности сенсорных систем на основе дифильных фосфонатсодержащих порфиринов. Показано, что супрамолекулярная сборка способна обеспечить формирование таких упорядоченных структур, в которых рецепторные субслои организованы комплементарно катионам ртути.

The transition from solutions to organized film systems on solid and liquid substrates was found to be accompanied by a change in the selectivity of sensory systems based on amphiphilic phosphonate-containing porphyrins. It is shown, that supramolecular assembly is capable of ensuring the formation of such ordered structures in which the receptor sublayers are organized complementary to a mercury cations.

Порфирины, благодаря высоким коэффициентами молярной экстинкции и эмиссионными свойствам, являются перспективными ионофорами для обнаружения катионов токсичных металлов. В данной работе представлен новый ряд порфиринов, содержащих две мезитильные группы, электроноакцепторную диэтоксифосфорильную группу, а также электронодонорные алкильные заместители, связанные с порфириновым макроциклом через атом кислорода, серы или азота (Рис.1 а). Свойства ряда порфиринов исследовали в растворах хлороформа, из которых затем формировали монослои Ленгмюра. Выяснено, что изменение электронодонорности алкильных заместителей, связанных непосредственно с порфириновым макроциклом, за счет введения в молекулу различных гетероатомов (O, S, N) оказывает значительное влияние на аналитические характеристики лигандов по отношению к катионам токсичных металлов в растворах. Порфирины DMOC8, DMSC8 в растворах связывают катионы ртути, меди и цинка, а DMNC8 катионы ртути, меди, цинка и кадмия. Кроме того, в зависимости от гетероатома, входящего в состав порфириновой молекулы, время отклика лиганда на присутствие в растворе аналита и характер комплексообразования значительно изменяются.

При исследовании порфиринов на поверхности раздела воздух/вода в виде монослоев Ленгмюра выяснилось, что природа гетероатома, связанного непосредственно с порфириновым макроциклом, влияет как на ориентацию молекул в монослое на поверхности раздела воздух/вода, так и на селективность лигандов по отношению к катионам металлов в водных растворах. DMOC8, в отличие от растворов, в монослое связывает только катионы ртути, а DMSC8 и DMNC8 - катионы ртути, меди и цинка. Сочетание термодинамического и спектрального методов позволило идентифицировать оба типа процессов комплексообразования в монослое порфиринов – по порфириновым макроциклам и периферии.

При переходе к пленкам свободных порфириновых оснований, перенесенным на твердую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ) при 5 мН/м, обнаружено, что порфирины DMOC8, DMSC8 и DMNC8 селективны исключительно по отношению к катионам ртути, в отличие от растворов и монослоев на поверхности раздела воздух/вода.

Взаимодействие порфиринов с катионами металлов исследовали для пятислойных пленок ЛШ, а контроль осуществляли по спектрам поглощения и флуоресценции (Puc.1 b).



Рис. 1. (а) Структура дифильных фосфонатсодержащих порфиринов. (b) Спектры поглощения и флуоресценции пленки ЛШ DMOC8, этой же пленки, выдержанной в водном растворе  $Hg^{2+}$  и в 0.01 M HCl (регенерация пленочного сенсора). ( $\lambda_{ex} = 420$  нм).

На примере порфирина DMOC8 продемонстрировано, что при выдержке пленки в водном растворе перхлората ртути наблюдается батохромное смещение полосы Соре, изменение числа Q-полос, а также снижение интенсивности в спектрах флуоресценции (Рис. 1 b). Выдержка пленки в концентрированных водных растворах катионов меди, цинка, кадмия и свинца (1 мМ, 60 мин.) не привела к спектральным изменениям. Аналогичные результаты получены для пленок ЛШ порфиринов DMSC8 и DMNC8. На основании полученных данных можно сделать вывод о селективности пленок ЛШ ряда пуш-пульных порфиринов по отношению к катионам ртути в водных растворах.



Рис. 2. СЭМ микрофотографии 5-слойных пленок ЛШ лигандов DMSC8 (a, b), DMOC8 (c, d) и DMNC8 (e, f), перенесенных на поверхность кремниевой подложки при 5 (a, c, e) и 18 (b, d, f) мH/м.

Для выяснения влияния природы гетероатома, соединяющего порфириновый макроцикл с углеводородным радикалом, на структуру пленок ЛШ, изучена морфология пленочных систем на поверхности кремниевых подложек методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Рисунок 2 демонстрирует СЭМ микрофотографии пленок ЛШ трех порфиринов, перенесенных с поверхности воды при двух давлениях - 5 и 18 мН/м. Видно, что замена всего одного гетероатома в молекуле лиганда приводит к существенному изменению структуры пленок ЛШ. Для порфиринов DMSC8 и DMOC8 при 5 мН/м наблюдается образование доменов, объединенных в сетчатую структуру с ячейками различного размера, причем пленка полностью покрывает подложку. Для порфирина DMNC8 характерно наличие цепочечной структуры, состоящей из агрегатов, образованных за счет водородной связи между –NH и –P(O)(OEt)<sub>2</sub> группами. При повышении давления переноса до 18 мН/м пленки становятся более плотными и однородными. В случае обоих лигандов DMSC8 и DMOC8 ячеистая структура пленок сохраняется. Для аминозамещенного порфирина DMNC8 цепи агрегатов уплотняются, и хотя они распределены по поверхности достаточно однородно, плотная структура не образуется. Пленки ЛШ трех порфиринов демонстрируют селективность по отношению к катионам ртути, причем давление переноса в диапазоне 5 – 30 мН/м не влияет на селективность.

Таким образом, установлено, что переход от растворов к организованным пленочным системам на твердых и жидких подложках сопровождается изменением селективности сенсорных систем. Показано, что супрамолекулярная сборка способна обеспечить формирование таких упорядоченных структур, в которых рецепторные субслои организованы комплементарно катионам ртути. Выяснено, что природа гетероатома (O, S, N), соединяющего порфириновый макроцикл с углеводородным радикалом, влияет на морфологию пленки ЛБ, но не на селективность и чувствительность пленочного сенсора. Тонкопленочные оптические сенсоры на основе нового ряда фосфонатсодержащих дифильных порфиринов способны определять катионы ртути в водных растворах с концентрацией до  $10^{-7}$  М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 17-53-16018 и № 18-3300339) и Программы Президиума РАН 14.

#### Оптические сенсоры различных типов на основе тетра- и октазамещенных порфиринилфосфонатов

Е.В. Ермакова<sup>1</sup>, Е.О. Королева<sup>1,3</sup>, А.Г. Бессмертных-Лемен<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Mocква, Россия <sup>2</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), Dijon, France <sup>3</sup>PXTУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Представлена стратегия создания сенсоров различных типов путем синтетического управления гидрофильно-липофильными характеристиками новых лигандов-ионофоров - порфиринилфосфоновых кислот и их моно- и диалкиловых эфиров, отличающихся числом периферийных функциональных звеньев.

A strategy for creation of various types of sensors by synthetically controlling the hydrophilic-lipophilic characteristics of new ligands- ionophores - porphyrinphosphonic acids and their mono- and dialkyl ethers, which differ in number of peripheral functional units is presented

Порфирины являются перспективными соединениями для разработки сенсоров, позволяющих обнаруживать и определять следовые количества катионов токсичных металлов в водных средах. В данной работе изучено влияние состава и числа рецепторных групп (Рис.1) на аналитические характеристики порфириновых лигандов и возможность получения организованных монослоев и пленочных материалов на их основе для детектирования катионов токсичных металлов в воде.



Рис. 1. Структура тетра- и октазамещенных фосфонатсодержащих порфиринов.

Высокая растворимость тетразамещенной порфиринилфосфоновой кислоты ТРРР (Рис. 1) в воде обеспечила получение истинных растворов лиганда, необходимых для эффективного функционирования колориметрических сенсоров.



Рис. 2. (а) Спектры поглощения водного раствора ТРРР в присутствии 5 экв. катионов свинца и меди. (б) Зависимость интенсивности флуоресценции ( $\lambda = 688$  нм) от времени для водного раствора ТРРР в присутствии 5 эквивалентов катионов металлов ( $\lambda_{ex} = 440$  нм). Растворы в присутствии катионов металлов выдерживали в течение 60 минут.

Лиганд ТРРР в водных растворах селективен по отношению к катионам меди и свинца (Рис. 2). По изменению интенсивности флуоресценции при 688 нм видно, что кинетическая кривая выходит на плато для PbTPPP уже через 25 минут выдержки раствора, и через 50 минут для CuTPPP (Рис. 2 b). Несмотря на то, что времена формирования медного и свинцового комплексов с порфирином TPPP существенно различаются и процесс комплексообразования лиганда с катионами свинца завершается быстрее, только в случае медного комплекса порфирина наблюдается полное тушение флуоресценции раствора. Уникальный результат получен для колориметрического пленочного сенсора на основе лиганда TPPP при определении катионов меди в водном растворе: предел обнаружения Cu<sup>2+</sup> составил 10<sup>-9</sup> М что почти на 2 десятичных порядка меньше ПДК катионов меди в питьевой воде (1 мг/л).

Переход от колориметрических водных сенсоров к ультратонким пленочным осуществляли путем замены  $-P(O)(OH)_2$  групп на более гидрофобные -P(O)(OEt)(OH) группы. Тетра-моноэфирный аналог TPPPOEt (Рис. 1) не растворим в воде, что позволило сформировать монослои Ленгмюра этого лиганда на поверхности раздела воздух/вода, при сжатии которых не наблюдается агрегации молекул. Введение в субфазу катионов металлов приводит к образованию комплексов порфирина в монослое. Однако, в отличие от водных растворов порфиринилфосфоновой кислоты TPPP, в монослое лиганд связывает катионы меди и ртути, но не свинца.

Организованные многослойные (10 слоев) пленки Ленгмюра-Шефера (ПЛШ) получали горизонтальным переносом монослоев ТРРРОЕт на гидрофобную подложку (ПВХ) при постоянном значении двумерного давления 5 мН/м. В многослойных пленках агрегации молекул порфирина препятствует наличие в структуре лиганда объемных фосфорильных групп. Выяснилось, что наблюдаемые изменения как в спектрах поглощения, так и флуоресценции выражены в меньшей степени по сравнению с монослоями на поверхности воздух/вода, хотя селективность по отношению к катионам ртути и меди сохранилась. Причина низкой чувствительности ПЛШ, скорее всего, состоит в высокой плотности пленки, препятствующей диффузии аналита к рецепторным группам (полость макроцикла). Следовательно, замена половины – ОН групп в водорастворимом лиганде ТРРР на –OEt ограничила растворимость нового лиганда в воде и позволила сформировать на его основе стабильные монослои и ПЛШ на поверхности раздела воздух/вода и воздух/подложка, подтвердив справедливость концепции о соответствии липофильности лиганда и его способности формировать сенсоры заданного типа.

Октазамещенный порфирин ОРРРОН (Рис. 1), в котором число периферийных рецепторных групп увеличено в два раза, в отличие от его тетразамещенного аналога, хорошо растворяется в воде. Это позволило исследовать сенсорные характеристики лиганда в водных растворах катионов токсичных металлов. Согласно электронным спектрам поглощения водных растворов лиганда в присутствии катионов меди, свинца, ртути и цинка, ОРРРОН не координирует катионы порфириновым макроциклом: изменения в спектрах поглощения растворов не обнаружены. Несмотря на это, введение всего 1 эквивалента катионов меди в раствор лиганда приводит к мгновенному и полному тушению флуоресценции за счет координации катионов периферийными фосфонатными группами ОРРРОН (Рис. 3 a,b). Причем другие катионы практически не влияют на интенсивность флуоресценции растворов. Такая селективность порфиринилфосфоната ОРРРОН позволила создать флуоресцентный сенсор, обеспечивающий с абсолютной селективностью определение катионов меди в водных растворах.



Рис. 3. Спектры флуоресценции водного раствора ОРРРОН (а) в присутствии 1 экв. катионов меди. (б) Зависимость интенсивности флуоресценции ( $\lambda = 650$  нм) от времени для водного раствора ОРРРОН в присутствии 1 эквивалента катионов меди и свинца ( $\lambda_{ex} = 440$  нм).

С целью изменения гидрофильно-липофильных характеристик в молекулу октазамещенного порфирина ОРРРОН ввели две эфирные группы на рецепторное звено. Лиганд ОРРР не растворим в воде, что позволило сформировать его монослои на поверхности раздела воздух/вода и исследовать их термодинамические и оптические свойства. Можно отметить значительные изменения изотерм сжатия и спектров поглощения монослоев на поверхности деионизированной воды в процессе сжатия (Рис. 4).



Рис. 4. (а) Изотерма сжатия и (b) спектры поглощения монослоя ОРРР на поверхности деионизированной воды.

Изотерма сжатия имеет ступенчатую форму с переходами, отражающими изменение ориентации молекул в монослое (Рис.4 а). Ориентационным переходам (Рис.4 а, вставка) отвечают смещения полос в спектрах поглощения монослоя порфирина (Рис.4 b). Интересно, что при расширении монослоя изотерма сохраняет форму, и в спектрах поглощения наблюдается обратный переход, что свидетельствует о высокой лабильности системы. Архитектура монослоя и его оптические характеристики, заданные поверхностным давлением, сохраняются при переносе монослоев на твердую подложку. Введение катионов меди под монослой порфирина приводит к незначительному снижению интенсивности в спектрах флуоресценции. Использование однослойных пленок Ленгмюра-Шефера на основе этого лиганда позволило создать твердотельный флуоресцентный сенсор, селективный по отношению к катионам меди и способный обнаруживать Cu<sup>2+</sup> в водных растворах как спектрально, так и невооруженным глазом.

Таким образом, исследовано влияние состава и числа рецепторных групп (4 или 8) на аналитические характеристики лигандов по отношению к катионам токсичных металлов в водных растворах и в организованных ультратонких пленках на жидких и твердых подложках. На основе водорастворимого тетразамещенного порфирина ТРРР созданы колориметрический и флуоресцентный сенсоры, а также полимерные композитные пленки, селективные по отношению к катионам меди и свинца в водных растворах. Предел обнаружения катионов меди полимерными пленками составил 10<sup>-9</sup> М, что почти на два десятичных порядка превышает ПДК катионов меди в питьевой воде. Этот результат является уникальным для визуального определения катионов в водных растворах. Увеличение количества рецепторных групп от

четырех до восьми (ОРРРОН) позволило создать флуоресцентный сенсор, обладающий абсолютной селективностью по отношению к катионам меди в водных растворах. На основе водонерастворимых тетра- и октазамещенных (ТРРРОЕт и ОРРР) аналогов созданы жидкостные и твердотельные пленочные сенсоры для определения катионов меди и ртути в водных растворах. Для октазамещенного порфирина обнаружен эффект обратимого переключения оптического поглощения молекул в монослое в циклах сжатиерасширение. Найдено, что в отличие от водорастворимого аналога (ОРРРОН), для которого введение уже одного эквивалента катионов меди в раствор приводило к полному тушению флуоресценции системы, жидкостные и твердотельные тонкопленочные сенсоры на основе октазамещенного порфиринилфосфонового моноэфира (ОРРР) демонстрируют лишь частичное снижение флуоресценции системы, однако однослойная пленка ЛШ ОРРР позволяет обнаруживать Cu<sup>2+</sup> в водных растворах как спектрально, так и невооруженным глазом.

Результаты, полученные для симметричных производных порфиринов, подтвердили справедливость и практическую эффективность предложенной в работе стратегии создания сенсоров различных типов путем синтетического управления гидрофильно-липофильными характеристиками лигандоврецепторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-53-16018) и Программы Президиума РАН 14П.

#### Монослои восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния

Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Аверин А.А.<sup>2</sup>, Мешков И.Н.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия <sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Россий-

ской академии наук, Москва, Россия

В данной работе продемонстрирована возможность использования монослоев восстановленного оксида графена в качестве субстрата для исследования органических красителей методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что адсорбция красителя на графеновом покрытии эффективно тушит люминесценцию, но не влияет на спектр комбинационного рассеяния хромофоров.

We demonstrated the ability to use the monolayers of reduced graphene oxide as substrates for analysis of organic dyes with Raman spectroscopy. It has been shown that adsorption of the dye on a graphene coating effectively quenches luminescence, but does not affect the Raman spectrum of chromophore.

#### ВВЕДЕНИЕ

Исследование строения и состава органических красителей является важным этапом создания функциональных материалов на их основе. Изучение материалов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) позволяет получать эту информацию без разрушения образца [1]. В то же время, исследование КР органических красителей осложнено возникновением люминесценции при взаимодействии материала с возбуждающим лазером. В этой связи устранение данной спектральной помехи является важной задачей [2]. Традиционно для получения спектров КР различных люминофоров используют металлические подложки (Au, Ag), однако их применение осложнено высокой стоимостью таких материалов [3]. Ранее было показано, что графен способен эффективно подавлять люминесценцию ряда органических красителей за счет переноса энергии и/или заряда [4-6], однако его практическое использование в качестве субстрата для спектроскопии КР ограничено сложностью и трудоемкостью производства покрытий большой площади [7]. Оксид графена (ОГ) – дешевое в изготовлении производное графена, что делает его перспективным материалом для получения субстратов, близких по свойствам к графену. Оксид графена представляет собой

двумерный материал, функционализированный кислородсодержащими группами, которые могут быть удалены с поверхности в процессе восстановления. Несмотря на присутствие дефектов в структуре восстановленного ОГ (вОГ), он также способен тушить флуоресценцию красителей при взаимодействии с ними. Ранее была изучена возможность использования покрытий восстановленного ОГ как субстрата для спектроскопии КР [8], однако, предложенные методы получения таких покрытий требуют модификации поверхности и как следствие введения в систему дополнительных соединений, что осложняет процедуру получения спектров КР красителей. В этой связи необходимо найти альтернативный способ получения покрытий вОГ и изучить возможность использования таких покрытий в качестве субстрата для спектроскопии КР различных органических люминофоров. В данной работе рассмотрена возможность использования покрытий вОГ, полученных с помощью вертикального переноса адсорбционных слоев оксида графена с межфазной границы масло/вода на твердые подложки с их последующим восстановлением с помощью микроволнового излучения. Данный метод не требует модификации поверхности, является быстрым, простым в исполнении и дешевым. Свойства таких покрытий были изучены на примере диангидрида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA), обладающего сильной люминесценцией.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равномерность и плотность заполнения подложек оксидом графена и степень его восстановления являются важнейшими характеристиками, определяющими пригодность покрытий для использования в качестве субстратов для спектроскопии КР. Разработанный нами подход к получению ультратонких пленок ОГ основан на способности ОГ к самоорганизации на межфазной границе масло/вода за счет наличия гидрофобных (неокисленных) и гидрофильных (окисленных) участков [9]. Данный метод позволяет получать монослойные пленки большой площади с высокой плотностью упаковки листов ОГ [9,10]. Для получения покрытий кремниевую подложку погружали в гидрозоль ОГ, после чего поверх водной фазы наслаивали органический растворитель. Систему выдерживали некоторое время для формирования адсорбционного слоя ОГ, а затем подложку поднимали и сушили на воздухе. Для восстановления оксида графена, подложки с монослоями ОГ нагревали в микроволновой печи в атмосфере аргона в течение 3 минут (Рис. 1). Как было показано в [9], сильный разогрев кремния при взаимодействии с микроволновым излучением приводит к удалению гидрофильных групп с поверхности листов, что проявляется в гидрофобизации покрытия и появлению электропроводности.



Рис. 1. Схема получения покрытий восстановленного оксида графена на твердых подлож-ках.

Для исследования способности таких покрытий подавлять люминесценцию красителей в качестве органического компонента был выбран РТСDА. Данный хромофор представляет собой плоскую молекулу с сопряженной ароматической системой, что делает возможным взаимодействие РТСDА с вОГ за счет  $\pi$ - $\pi$  стекинга, а также, как и большинство производных перилена, обладает сильной люминесценцией. Системы РТСDА/вОГ, получали методом раскапывания раствора красителя в ДМСО с низкой концентрацией на подложку с предварительно сформированным монослоем вОГ. Избыток красителя смывали горячим ДМСО. В качестве контрольной системы аналогичным образом были сформированы пленки РТСDА на чистых кремниевых подложках (PTCDA/Si-SiO<sub>x</sub>). Из-за низкой растворимости РТСDА при адсорбции на твердой поверхности он легко агрегирует, в результате чего, даже после тщательной промывки, пленки красителя, сформированные как на чистом кремнии, так и на вОГ, имеют неоднородное строение (рис. 2а).



Рис. 2 а) Фотография пленки РТСDА/вОГ, полученная с помощью оптического микроскопа, б) спектры КР систем на основе РТСDА/вОГ с различной толщиной пленки РТСDА (*кривые 1, 2, 3*) и монослоя вОГ (*кривая 4*). Участки, для которых записаны спектры КР, отмечены соответствующими цифрами.

Полученные системы были исследованы с помощью спектроскопии КР. Как видно из рисунка 3, записанный спектр контрольной системы PTCDA/Si-SiO<sub>x</sub> представляет собой спектр люминесценции красителя со слабо различи-

мыми полосами КР, что делает их анализ практически невозможным. В то же время, в спектрах КР красителя, адсорбированного на монослое вОГ, полосы РТСDA хорошо разрешены. На рисунке 26 представлены спектры КР, записанные в нескольких точках образца, различающихся толщиной пленки РТСDA (*кривые 1, 2, 3*). Толщину слоя красителя оценивали визуально с помощью оптического микроскопа, встроенного в спектрометр. Для оценки вклада вОГ в спектр гибридной системы на рисунке 26 приведен спектр монослоя вОГ на кремниевой подложке, записанный до нанесения красителя (*кривая 4*).



Рис. 3. Спектр КР слоя РТСДА, сформированного на чистой кремниевой подложке.

Спектр системы РТСDА/вОГ с малой толщиной пленки красителя представляет собой набор четко разрешенных полос РТСDА и вОГ. Сравнение полученной кривой с приведенными в литературе спектрами РТСDА, полученными на золотой подложке [3], показало, что спектр красителя на субстрате из вОГ не претерпевает смещений полос и других спектральных изменений. При увеличении толщины пленки красителя вклад вОГ в спектр системы уменьшается вплоть до полного исчезновения, как это наблюдается в случае кристаллов РТСDА (рис. 26 *кривая 3*). Таким образом, использование монослоев вОГ в качестве субстрата для спектроскопии КР позволяет эффективно тушить фоновую люминесценцию органических красителей, даже в случае большого соотношения толщины слоев красителя и вОГ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен подход к получению ультратонких покрытий, способных подавлять люминесценцию красителей, которые могут быть использованы в качестве субстратов для спектроскопии КР. Данный подход основан на формировании восстановленных монослоев оксида графена на твердых подложках. Взаимодействие красителей с графеновым покрытием не искажает положение полос в спектрах КР. Варьируя толщину слоев люминофора на поверхности, можно добиться получения спектров КР чистого красителя без присутствия пиков вОГ. Таким образом, предложенный подход к получению монослоев вОГ может быть успешно использован как альтернатива дорогостоящим субстратам из благородных металлов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрозоль оксида графена (ОГ) с концентрацией 1.5 мас.% был синтезирован по модифицированному методу Хаммера, описанному в [9]. Диангидрид перилентетракарбоновой кислоты (РТСDА), *н*-гексан и ДМСО аналитической чистоты были приобретены у Sigma-Aldrich. Деионизированную воду с сопротивлением 16 МΩ, полученную с помощью системы Водолей (Химэлектроника), использовали для приготовления гидрозоля ОГ заданной концентрации. Кремниевые пластины  $1 \times 1$  см толщиной 655-695 мкм были приобретены у International Wafer Service. Пластины очищали смесью  $H_2O_2$  и  $H_2SO_4$  в соотношении 1 : 1 в течение 20 минут, промывали деионизированной водой 20 раз и затем сушили в сушильном шкафу при температуре 170°С на воздухе. Чистые подложки хранили в закрытом контейнере на воздухе.

Для получения монослоев ОГ на твердых подложках 25 мл гидрозоля ОГ с концентрацией 0.4 г/л наливали в стеклянный бюкс диаметром 40 мм, высотой 30 мм. Затем с помощью автоматического диппера в гидрозоль вертикально опускали очищенную кремниевую пластину. Поверх гидрозоля ОГ наслаивали 5 мл *н*-гексана. Полученную двухфазную систему оставляли на 40 мин для формирования адсорбционного слоя ОГ на границе фаз гидрозоль ОГ/*н*-гексан. Затем пластинку поднимали со скоростью 1 мм/мин, сохраняя межфазную границу на протяжении всего процесса переноса. Подложку с перенесенным таким способом монослоем ОГ сушили на воздухе в течение суток [9,10].

Для получения покрытий вОГ монослои ОГ, перенесенные на кремниевые подложки, восстанавливали с помощью микроволнового нагрева в микроволновой печи PanasonicNN-DF383BZPE (1000 Вт) в атмосфере аргона в течение 3 минут [9].

Возможность использования покрытий вОГ в качестве субстрата для спектроскопии КР была изучена на примере красителя РТСDА. 25 мкл раствора РТСDА в ДМСО с концентрацией  $1 \times 10^{-5}$  М наносили на подложку с вОГ каплями по 5 мкл, затем сушили под вакуумом 12 часов и промывали в горячем ДМСО для удаления избытка красителя. В качестве контрольной системы аналогичным образом был нанесен РТСDА на чистые кремниевые подложки.

Спектры систем РТСDА/вОГ записаны с помощью спектрометра комбинационного рассеяния Senterra "Bruker". В качестве источника излучения использовали полупроводниковый Nd:YAG лазер с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного пучка проведена с использованием 10/20/50/100х объектива (диаметр освещаемой площадки составляет ~ 2 мкм). Для уменьшения эффекта нагревания лазерным пучком спектры были зарегистрированы при минимальной мощности лазера (0.2 мВт).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00746 мол а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. McCreery, R. L. (2005). Raman spectroscopy for chemical analysis (Vol. 225). John Wiley & Sons.

2. Xu, H., Xie, L., Zhang, H., & Zhang, J. (2011). Effect of graphene Fermi level on the Raman scattering intensity of molecules on graphene. ACS nano, 5(7), 5338-5344.

3. Kaiser, R., Friedrich, M., Schmitz-Hübsch, T., Sellam, F., Kampen, T. U., Leo, K., & Zahn, D. R. T. (1999). Ultra-thin PTCDA layers studied by optical spectroscopies. Fresenius' journal of analytical chemistry, 363(2), 189-192.

4. Xie, L., Ling, X., Fang, Y., Zhang, J., & Liu, Z. (2009). Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance Raman spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, 131(29), 9890-9891.

5. Jung, N., Crowther, A. C., Kim, N., Kim, P., & Brus, L. (2010). Raman enhancement on graphene: adsorbed and intercalated molecular species. ACS nano, 4(11), 7005-7013.

6. Qiu, C., Zhou, H., Yang, H., Chen, M., Guo, Y., & Sun, L. (2011). Investigation of n-layer graphenes as substrates for Raman enhancement of crystal violet. The Journal of Physical Chemistry C, 115(20), 10019-10025.

7. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. Advanced materials, 22(35), 3906-3924.

8. Yin, F., Wu, S., Wang, Y., Wu, L., Yuan, P., & Wang, X. (2016). Selfassembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering. Journal of Solid State Chemistry, 237, 57-63.

9. Zvyagina, A. I., Melnikova, E. K., Averin, A. A., Baranchikov, A. E., Tameev, A. R., Malov, V. V., ... & Arslanov, V. V. (2018). A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids. Carbon, 134, 62-70.

10. Zvyagina, A. I., Gusarova, E. A., Baranchikov, A. E., Averin, A. A., Ezhov, A. A., & Kalinina, M. A. (2019). Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surfaces. Surface Innovations, 7(3–4), 210-218.

## Surface effects, optical properties and excited energy relaxation processes in nanocomposites based on semiconductor quantum dots and dyes

E. Zenkevich<sup>1</sup>, V. Sheinin<sup>2</sup>, O. Kulikova<sup>2</sup>, O. Selyshchev<sup>3</sup>, V. Dzhagan<sup>4</sup>, A. Stroyuk<sup>5</sup>,
A. Raevskaya<sup>5</sup>, O. Koifman<sup>2</sup>, C. von Borczyskowski<sup>3</sup>, D.R.T. Zahn<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, Ivanovo, Russia
 <sup>3</sup>Institute of Physics, University of Technology, Chemnitz, Germany
 <sup>4</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, Nat. Acad. of Sci., Kyiv, Ukraine
 <sup>5</sup>L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Sci., Kyiv, Ukraine

В статье обсуждаются морфология, поверхностно-индуцированные процессы, а также структурная динамика и релаксация возбуждения в самособирающихся нанокомпозитах квантовая точка (KT) – краситель двух типов: 1) KT CdSe/ZnS с координационно присое-диненными молекулами порфиринов или перилен-бисимдов, и 2) KT Ag-In-S/ZnS с электро-статически связанными заряженными порфиринами. Основные результаты получены методами оптической спектроскопии в сочетании с теоретическими расчетами.

Here, we discuss morphology, surface-mediated phenomena as well as structural dynamics and energy relaxation processes in self-assembled quantum dot (QD)dye nanocomposites of two types: i) CdSe/ZnS QDs with coordinatively attached porphyrin or perylene diimide molecules, and ii) Ag-In-S/ZnS QDs with electrostatically coupled with charged porphyrin molecules. Main results have been obtained by methods of optical spectroscopy (steady-state, time-resolved and single objects detection) in a combination with theoretical calculations.

At the moment, a prominent class of organic-inorganic nanostructures is related to colloidal semiconductor quantum dots (QDs) in combination with organic dye molecules. Nanocomposites of this type are perspective for applications in sensorics, photovoltaics and biomedicine. The main obstacle on the path to develop efficient QD-based nanomaterials is our limited understanding of QD surfaces, their interaction with attached functionalized organic molecules, and their impact on QD excited states relaxation, including charge/energy transfer between QDs and attached functionalized molecules.

In this respect, methods of optical spectroscopy (steady-state, time-resolved and single objects detection) are fundamental to our understanding of the structural, organizational, and dynamic properties of QDs and QD-based nanocomposites because a wide variety of complementary, modern non-invasive optical techniques possessing high sensitivity and specificity. Two of main aspects in this direction have been studied in our case: i) photophysics and photochemistry of nanocomposites based on semiconductor QDs and attached dye (Dye) molecules, that is the non-radiative excitation energy transfer QD-Dye, photoinduced charge transfer QD $\leftrightarrow$ Dye, surface trap formation, electron tunneling in the conditions of quantum confinement, etc.; and ii) Dye molecules properties, that is spectral shifts in the energy scale, specific interactions with capping ligand molecules, morphology and structural modifications.

In this paper we report a comparative description of surface properties, structural dynamics and pathways of excitation energy relaxation processes in QD-Dye nanocomposites of two types: i) nanoassemblies based on TOPO- or amine-capped CdSe/ZnS QDs surfacely attached by non-covalent binding interactions with tetra*meta*-pyridyl-porphyrin or perylene diimide molecules in solutions at 77-295 K (Fig. 1A,B), and ii) nanoassemblies including Ag-In-S, and Ag-In-S/ZnS core/shell QDs (AIS, AIS/ZnS) stabilized by thioglycolic acid (TGA) or glutathione (GSH) as native ligands, and coupled with 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4-pyridyl)porphyn tetraiodide (H<sub>2</sub>P) molecules via Coulomb attraction between negatively charged terminal groups of TGA and GSH ligands and positively charged sites of H<sub>2</sub>P molecules (Fig. 1C).



Figure 1. Schematic presentations of basic routes for the formation of QD-Dye nanoassemblies in liquid solutions: (**A**, **B**) nanoassemblies based on TOPO- or amine-capped CdSe/ZnS QD with coordinatively attached tetra-*meta*-pyridyl-porphyrin or perylene diimide molecules; (**C**) AIS/ZnS QDs stabilized by GSH ligands and coupled with porphyn tetraiodide ( $H_2P$ ).

Based on a comparison of static and dynamic QD photoluminescence (PL) quenching (*via* spectral intensities and PL decays in toluene at 293 K) for TOPO-capped CdSe/ZnS QDs with surfacely attached porphyrin molecules (both for assemblies and single objects measurements), we were able to separate Foerster resonance energy transfer (FRET, leading to 10-14 % of QD total PL quenching) and non-FRET processes quantitatively (comparing QD PL quenching and porphyrin emission enhancement). The FRET related part is in agreement with the Foerster-type model while non-FRET is related to the replacement of several ligands by the spacious porphyrin molecules (Fig. 2).


Figure 2. (A) Lengthening of  $t_{off}$  times for QD PL studied by spatially resolved detection of single object emission and (B) schematic presentation of spatial displacement and energy states of various surface traps in "QD-Porphyrin" nanoassemblies

Based on bulk and single nanoobjects measurements, we have shown [1, 2] that non-FRET QD PL quenching results in an increase of the relative contribution of intrinsic weakly radiative QD surface intra-band states. In terms of single QD spectroscopy, the dye attachment increases the formation of intra-band dark and dim states. The modification and/or creation of dye induced surface traps is due to formation of additional and/or new Cd<sup>2+</sup> dangling bonds at the QD surface because of dye-induced ligand depletion.

Interaction positively charged 5,10,15,20-(tetra-N-methyl-4of pyridyl)porphyn tetraiodide (H<sub>2</sub>P) molecules with negatively charged surface of AIS/ZnS/GSH QDs (due to carboxy groups dissociation in Glutation ligand shell) [3] has been studied in water using synchronous UV-Vis/fluorescence/pH titration in a combination with computer simulation [4]. We found that attached porphyrin molecules efficiently suppress PL of AIS/ZnS QDs up to completele quenching. A quencher concentration dependence study (titration experiments) shows that down to the minimum detectable PL intensity while the QD PL lifetime ( $\langle \tau \rangle \sim 400$  ns) remains constant practically (Fig. 3). We found that electrostatically attached porphyrin molecules do not substitute the native ligands: the proposed binding mechanism is via Coulomb attraction between negatively charged terminal groups of GSH ligands and positively charged sites of H<sub>2</sub>P molecules.



Figure 3. Absorption (**A**), emission (**B**) and PL decay (**C**) properties of AIS/ZnS/GSH QDs upon titration by increasing amounts of  $H_2P$  molecules in water at ambient temperature.

Using MM+ calculations, the octahedral sphalerite nanocrystal  $Zn_{161}S_{161}$  with the diameter ~3 nm (corresponding to experimental estimated size of AIS/ZnS OD containing AIS QD inside ZnS crystal structure) with a hydrolyzed surface (SH)<sub>78</sub>(ZnOH)<sub>78</sub> solubilized by 24 glutathione molecules was considered as a proportional quantum dot model. It was found that four edges of such QD are covered by SH groups, and the other four ones are covered by ZnOH groups, 30% of which are filled with organic ligands as a result of the hydroxo groups replacement with glutathione. The AIS/ZnS/GSH quantum dots surface sensing with the  $H_2P(PyMe^+)_4$  tetracation revealed that their structure agrees with the accepted model, with the difference that mobile zinc cations, captured due to the ZnS shell partial dissolution in water, were detected in glutathione ligand shell. Electrostatic landing of H<sub>2</sub>P(PyMe<sup>+</sup>)<sub>4</sub> on AIS/ZnS/GSH quantum dot is accompanied by zinc cation transfer from glutathione ligand shell to porphyrin with  $(H_2O)ZnP(PyMe^+)_4$ complex formation, which then chemisorbed on the one of four open SH-edges. Both processes proceed very quickly. As a result, 1:1 face-to-face conjugate, where planar ZnP(PyMe<sup>+</sup>)<sub>4</sub> lying on a SH-edge surface like a «pancake on a pan», is formed. Driving force of the ZnP(PyMe<sup>+</sup>)<sub>4</sub> chemisorption is a coordination bond formation between zinc and surface sulphur atom, and also the expected H- $\pi$  interaction with hydrogen atoms of SH-groups. Further interaction of  $H_2P(PyMe^+)_4$ with conjugate is accompanied with porphyrin conversion into  $(H_2O)Zn(PyMe^+)_4$ complex, which point to the zinc cations transfer from ZnS to glutathione ligand shell of AIS/ZnS/GSH quantum dot. The presented theoretical picture of the formation of metalloporphyrin complex  $ZnP(PyMe^+)_4$  has been confirmed experimentally on the basis of UV-VIS absorption and Raman spectroscopies as well as fluorescent measurements.

Based on the combinations of theoretical results and experimental findings (including the detailed titration experiments), it was argued that during the 1st titration range the electrostatic formation of the stable complex  $rQD\&ZnP(PyMe^+)_4$  takes place as fast sequential steps:



Correspondingly, from geometrical properties of the complex the necessary parameters of FRET have been evaluated which lead the following FRET times:  $t_{FRET}$  = 27 ps (at critical transfer distance R0 = 50.7Å. This time is extremely shorter than  $\langle \tau \rangle \sim 400$  ns. It mean that AIS/ZnS QD PL quenching is full and caused by effective energy transfer process.

Concluding, here we show that surface-mediated processes dictate the probability of several of the most interesting and potentially useful photophysical phenomena observed not only for colloidal QDs but for porphyrin molecules also. The obtained results demonstrate that using the combination of steady-state and timeresolved measurements for bulk and single QD-dye nanoassemblies, it is in principle feasible to follow non-radiative pathways from near-band energy states to intragap states thus investigating microscopic features of surface related energy distributions and decay channels. On the basis of these well-documented understandings, one could search functional nanocomposites for possible application in various fields of nanoscience, nanotechnology and nanobiomedicine.

Financial support from RFBR grant № 18-03-01104 (Russia-Belarus), BSPSR Program "Convergence 2020-3.03" (Belarus), BRFFR grant № 18P-314 (Belarus-Russia) and Volkswagen project № I/79 435 (Germany) is gratefully acknowl-edged.

### References

 E. Zenkevich, C. von Borczyskowski. Structural and Energetic Dynamics in Quantum Dot-Dye Nanoassemblies. In Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics. (Eds.: C. von Borczyskowski, E. Zenkevich), Pan Stanford Publishers, Singapore, Chapter 1, pp. 1-148, 2016.

- 2. A. Stupak, T. Blaudeck, E. Zenkevich, S. Krause, C. von Borczyskowski. The nature of non-FRET photoluminescence quenching in nanoassemblies from semiconductor quantum dots and dye molecules. Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 18579 -18600.
- 3. O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, O. Selyshchev, V. Dzhagan, S. Schulze, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller. J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 13648-13658.
- 4. V.B., Sheinin, O.M. Kulikova, O.I. Koifman. Journal of Molecular Liquids 277, 2019, 397–408.
- 5. O. Selyshchev, V. Dzhagan, E. Zenkevich, V. Sheinin, O. Kulikova, O. Koifman, D.R.T. Zahn. Electronic interaction between Ag-In-S, Ag-In-S/ZnS quantum dots and quaternary amine aromatic molecules - a photoluminescence quenching study. Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, F $\pi$ 14 (Berlin, June 2-7, 2019) P. #106.

# Magnetic circular dichroism and excited states of non-planar meso-phenylsubstituted pd-octaethyl-porphyrins (experimental and quantum chemical data)

E. Zenkevich<sup>1</sup>, A. Gorski<sup>2</sup>, M. Kijak<sup>2</sup>, A. Starukhin<sup>3</sup>, V. Knyukshto<sup>3</sup>, A. Semeikin<sup>4</sup>, T. Lyubimova<sup>4</sup>, J. Waluk<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus
 <sup>2</sup>Institute of Physical Chemistry, PAN, Warsaw, Kasprzaka 44/52, Poland
 <sup>3</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 220072 Minsk, Belarus
 <sup>4</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

Переход от планарной молекулы Pd-OEP к последовательному ряду стерически напряженных фенилзамещенных порфиринов Pd-OEP(Ph)<sub>n</sub> проявляется в сильном тушении T-состояний и существенном уменьшении эффективности генерации синглетного кислорода. Непланарные деформации  $\pi$ сопряженного макроцикла проявляются в заметном изменении спектров магнитного кругового дихроизма. Особенности спектров МКД объяснены в рамках периметрической модели с использованием квантово-химических расчетов.

The transition from planar Pd-OEP molecule to the sequential set of sterically hindered meso-phenyl substituted porphyrins, Pd-OEP(Ph)<sub>n</sub> manifests itself in the noticeable shortening of T-states and drastic decrease of the efficiency of singlet oxygen generation. The non-planar deformations of  $\pi$ -conjugated tetrapyrrole macrocyle manifests itself in noticeable changes of magnetic circular dichroism spectra. To explain the experimental MCD findings the so-called perimeter model together with quantum-chemical calculations was used.

At the moment, it is well-documented that the structural organization of tetrapyrrole complexes *in vivo*, in which chromophore molecules are in nonplanar labile conformations due to the interaction with biological environment, is a tool of subtle controlling enzymatic and photocatalytic properties of natural porphyrins [1]. It means that the observed changes of spectral–luminescent properties and redox parameters of interacting subunits, can be caused not only by purely electronic effects but also by non-planar deformations of the tetrapyrrole macrocycle itself

We have shown for the first time that mono- and di-*meso*-phenyl substitution in octaethylporphyrins (OEP and Zn-OEP) leads to the drastic shortening of triplet lifetimes at 293 K (from ~1.5 ms down to 2-5  $\mu$ s in degassed toluene solutions). Our results show that with respect to the singlet states, triplet states of mesoaryloctaalkylporphyrins and their chemical dimers with the phenyl spacer are more sensitive to the dynamic non-planarity of porphyrin macrocycle [2]. On the basis of direct measurements of singlet oxygen emission ( $\lambda$ =1.27 $\mu$ ) it was shown that the efficiency of singlet oxygen generation sequentially decreases upon the increase of the number of *meso*-phenyl substituents for both OEP and OMP molecules. These findings may be explained by the fact that torsion librations of the phenyl ring may cause the non-planar deformations of the sterically encumbered porphyrin macrocycle in the excited triplet state. Quantum-chemical calculations show that the nonplanarity of the  $\pi$ -conjugated porphyrin macrocycle is more pronounced in the T<sub>1</sub> state than the S<sub>0</sub> state. These facts may be connected to the decrease of the porphyrin skeleton rigidity in the excited T<sub>1</sub> state possibly due to the  $\pi$ -bond alternation increase

Very recently, we have succeeded to show the manifestation of steric interactions for Pd-octaethylporphyrin molecules (PdOEP) with a sequential increase of the number of *meso*-phenyl substituents (n= 1÷4) based on spectral-kinetic, pumpprobe and phosphorescent measurements in a temperature range of 80–293 K (solutions and glassy rigid matrixes), as well as quantum chemical calculations[3]. It was demonstrated that the sequential transition from a planar PdOEP molecule to the set of sterically hindered derivatives: PdOEP-→PdOEP-Ph-→PdOEP-5,15→Ph-→PdOEP-5,10Ph-→PdOEP-5,10,15Ph-→PdOEP-5,10,15,20Ph (compounds **1-6**, Fig. 1) manifests itself in the noticeable shortening of triplet state lifetimes (from 210 µs down to 0.04 µs in degassed solution at 293 K) and in the pronounced decrease of the efficiency of singlet oxygen generation (from 1.0 down to 0.05 in oxygenated toluene).



Figure 1. Chemical structures, pictograms and abbreviations for a series of Pd-porphyrins and their *meso*-phenyl-substituted (Ph) derivatives.

Based on the whole set of experimental data and the analysis of Arrhenius plots of rate constants for the overall deactivation of triplet state, the detailed picture of steric interactions between bulky *meso*-phenyls and peripheral β-alkyl substituents of pyrrole ring has been elucidated and the main reasons for the essential shortening of the triplet state lifetime have been discussed for these compounds. In the case of Pd-OEP molecules we have succeeded to compare spectral-kinetic results for pump-probe and phosphorescent measurements giving us the unique direct information concerning the influence of the non-planarity increase in a wide temperature range on all parameters of triplet states and their variation: i) T-state energy, ii) phosphorescence lifetime in comparison with  $T_1$ - $T_n$  transient absorption decay, iii) phosphorescence quantum efficiency, iv) conformational and temperature change of the energy gap  $\Delta E = E(S_1) - E(T_1)$ , v) activation energy of temperature dependent phosphorescence rate constant for planar PdOEP and non-planar Pd-OEP-meso(Ph)<sub>n</sub> molecules. The transition from planar Pd-OEP molecule to the sequential set of sterically hindered compounds (last one, Pd-5,10,15,20Ph-OEP) manifests itself in the noticeable shortening of T-states and drastic decrease of the efficiency of singlet oxygen generation.

Kinetic experiments in a temperature range 77÷293 K clearly demonstrate that the rate constants of the non-radiative deactivation of triplet states for PdOEP-5Ph and PdOEP-5,10,15,20Ph are strongly temperature-dependent and this dependence is more pronounced, as compared to that for planar Pd-porphyrins in the same temperature range (Fig. 2).



Figure 4. Arrhenius plots of temperature dependent phosphorescence decay times for PdOEP (1,  $\lambda_{det}$ =660 nm), PdTPP (2,  $\lambda_{det}$ =690 nm), PdOEP-5Ph (3,  $\lambda_{det}$ =660 nm) and PdOEP-5,10,15,20Ph (4,  $\lambda_{det}$ =705 nm) in degassed 2-methyl-tetrahydrofuran at  $\lambda_{exc}$ =542 nm. Glass transition temperature for the solvent (137 K) is shown by a thin solid arrow. Linear fits for PdOEP-5Ph (3) and PdOEP-5,10,15,20Ph (4) before the glass transition of the solvent are shown by dashed lines. Insert: Activation energies E<sub>a</sub> and pre-exponential factors A derived from linear fits for the compounds under study.

Fig. 3 shows that in all metallocomplexes **1-6** with octaethyl substituents the same pattern of the signs of B terms is observed, +, -, +, - in the direction of ascending energy (a negative B term corresponds to a positive MCD signal).



Figure 3. Comparison of the experimental MCD and absorption spectra with the calculated B terms (DZDO for ZnOEPs) and oscillator strengths (Gaussian) for PdOEP upon sequential increase of *meso*-phenyl rings, recorded in tetrahydrofuran (or 2methyltetrahydrofuran) at ambient temperature.

It was found also that upon increase of number of phenyl substituents, the behavior of MCD spectra is changed drastically, whereas the changes in the absorption spectra are not so spectacular. In addition, with the increasing number of phenyls at the *meso* positions the relative ratio of MCD signals of Q bands versus Soret bands becomes smaller and smaller, leading to almost equal intensities for the last compound (compound  $\bf{6}$ ) with four phenyls substituents.

The focus of our attention was the analysis of the spectroscopic properties (absorption and MCD spectra) of *meso*-phenyl substituted PdOEP molecules using the obtained experimental data and results of theoretical calculations including Michl perimeter model (Fig. 4) and quantum-chemical calculations.



Figure 5. The shapes of the HOMO  $(a_{2u} \text{ and } a_{1u})$  and LUMO orbitals of the parent  $C_{20}H_{20}^{2+}$  perimeter and the expected energy shifts caused by the perturbation corresponding to the formation of Pd-OEPs derivatives. Solid lines correspond to nodal planes, dotted lines indicate in-plane molecular axes. The red arrow indicated destabilizing effect on  $a_{2u}$  orbital by sequential addition of phenyl groups in *meso* position.

In the result, excited L and B states were assigned and described for set of PdOEP derivatives with increasing number of *meso*-phenyls. The analysis of the MCD spectra confirms facility of Gouterman's 4-orbital and Michl's perimeter model for the analysis of electronic structure of porphyrins even in the case of essential non-planarity of macrocycle The character of the compounds **1-6** with increasing of the number of aryl substituents is changing monotonically from positive-hard to soft chromophores. We have found that structural *meso*-phenyl perturbations of the ligand perimeter as well as the type of central metal ion, play a key role in determining of spectral behavior of investigated compounds, while there is no direct evidence of the non-planarity effect on the MCD spectra.

Financial support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant No 645628) as well as from BSPSR Program "Convergence–2020 3.03" and "Convergence–2020 3.01" (Belarus) is gratefully acknowledged.

#### References

- M. Roucan, M. Kielmann, S.J. Connon, S.S.R. Bernhard, M.O. Senge. Conformational control of nonplanar free base porphyrins: towards bifunctional catalysts of tunable basicity Chem. Commun. 2018, 54, 1.
- 2. V. Knyukshto, E. Zenkevich, E. Sagun, A. Shulga, S. Bachilo. Unusual dynamic relaxation of triplet-excited meso-phenyl-substituted porphyrins and their chemical dimers at room temperatures. Chem. Phys. Lett. 1998, 297, 97-108
- A.Gorski, V. Knyukshto, E. Zenkevich, A. Starukhin, M. Kijak, J. Solarski, A. Semeikin, T. Lyubimova. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2018, 354, 101.
- J. Michl. Magnetic Circular-Dichroism of Cyclic Pi-Electron Systems.
  1.Algebraic-Solution of Perimeter Model for a-Terms and B-Terms of High-Symmetry Systems with a (4n+2)-Electron[N] Annulene Perimeter. J. of the Amer. Chem. Soc. 1978, 100, 6801-6811.

## ЭЛЕКТРОННАЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS И КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН-ХИНОН

И.Г. Мотевич<sup>1</sup>, Н.Д. Стрекаль<sup>1</sup>, Э.И. Зенькевич<sup>2</sup>, С.А. Маскевич<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь <sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь

Представлены результаты спектрально-кинетического и квантовохимического исследования нанокомпозитов на основе гидрофобных полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных триоктилфосфин оксидом (d<sub>CdSe</sub>=4.0 нм, 2 монослоя ZnS толщиной 1 нм), и молекул тетрафенилпорфирина с ковалентно присоединенным хиноном в параположении мезофенила. Нанокомпозиты формируются за счет поверхностной интеркаляции молекул порфирина в лигандный слой триоктилфосфин оксида.

Here, we present the results of spectral-kinetic and quantum-chemical study of nanocomposites based on hydrophobic semiconductor quantum dots CdSe/ZnS stabilized by trioctylphosphine oxide ( $d_{CdSe}$ =4.0 nm, 2 ZnS monolayers of 1 nm thickness) and molecules of tetraphenylporphyrin with covalently bonded quinone in para-position of meso-phenyl. Nanocomposites are formed via intercalation of porphyrin molecules into surface ligand layer of trioctylphosphine oxide.

Нанофотоника, основанная на принципах самосборки функциональных наноструктур с участием полупроводниковых квантовых точек (КТ) является основой для развития фундаментальных и прикладных исследований. При этом интерфейсные явления в нанокомпозитах «КТ-органический хромофор» (обмен лигандами, фотоиндуцированный перенос заряда, безызлучательный перенос энергии, перенос электрона в условиях квантового ограничения и др.) определяют функциональные возможности таких наноструктур [1]. Как известно, порфирин и тетрапиррольные соединения на его основе обладают уникальным строением и физико-химическими свойствами, что обуславливает широкий спектр их применений [2], в том числе и в направленной самосборке нанокомпозитов на основе КТ и тетрапиррольных макроциклов [3].

В данной статье представлены результаты спектрально-кинетического исследования нанокомпозитов на основе гидрофобных полупроводниковых

стабилизированных триоктилфосфин оксидом (ТОФО) КТ CdSe/ZnS (диаметр ядра  $d_{CdSe}$ =4.0 нм, содержащих 2 монослоя ZnS с общей толщиной 1 нм, кв. выход свечения 30%) и молекул тетрафенилпорфирина с ковалентно присоединенным хиноном за счет эфирной связи в *пара*-положении мезофенила (TPP-Q). На начальном этапе с использованием квантово-химических расчетов и данных ИК спектроскопии были выполнены исследования по установлению спектрально-структурных корреляций для производных тетрафенилпорфирина (Mg-тетрафенилпорфирина и тетрафенилпорфирин-хинона, рис. 1) с использованием квантовохимических расчетов и данных ИК спектроскопии. Регистрация спектров ИК-поглощения исследуемых порфириновых соединений проводилась на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (Thermo Scientific) с использованием методик обработки данных, описанных в работе [4] (см. Рис. 2). Для интерпретации колебательных полос использовались отнесения колебаний соединений, выполненные с помощью программного пакета Firefly 8.0.1 (метод Restricted Hartree-Fock в базисе 6-31G [4].



Рисунок 1. Оптимизированные структуры Mg-тетрафенилпорфирина (A, Mg-TPP) и тетрафенилпорфирин-хинона (Б, ТРР-хинон).



Рисунок 2а. Спектры ИК поглощения Mg- тетрафенилпорфирина и тетрафенилпорфиринхинона



Рисунок 2б. Спектры ИК поглощения нанокомпозита КТ-ТРР-Q.

Спектры ИК-поглощения исследуемых соединений содержат большое число колебательных полос различной интенсивности, интерпретация которых (отнесение отдельных колебаний по типам и положению в спектре) была выполнена на основании теоретических расчетов. Так, в высокочастотной области ИК спектра полоса ТРР-хинона с частотой 3315 см<sup>-1</sup> соответствует валентным N-H колебаниям в макроцикле. В области 1600-1700 см<sup>-1</sup> наблюдаются три полосы средней интенсивности 1622, 1650 и 1678 см<sup>-1</sup> (Рис. 2), характерные для валентных колебаний связи С=О в хиноне, а также для валентных колебаний С=С в хиноне. Колебания с участием простой эфирной связи С-О-С проявляются в виде полос слабой и средней интенсивностей с частотами 915см<sup>-1</sup> и 1087 см<sup>-1</sup>, соответственно. Колебания с участием фенильных колец порфириновых макроциклов проявляются в виде полос разной интенсивности в области 530, 725, 990 и 1595 см<sup>-1</sup>, при этом полосы 530 и 725см<sup>-1</sup> соответствуют неплоским деформационным колебаниям, а полоса 1595 см<sup>-1</sup> - валентным С-С колебаниям фенильных колец. Колебания с участием четырех пиррольных колец проявляются в виде полос с частотами в области 702, 794, 880, 1200, 1340, 1398, 1440см<sup>-1</sup>. Наконец, валентные колебания порфиринового макроцикла проявляются в виде полос сильной и средней интенсивности с частотами 1482 и 1498 см<sup>-1</sup> в спектрах ИК-поглощения тетрафенилпорфирин-хинона.

Установлено, что при 293 К в хлороформе формирование на основе квантовых точек CdSe/ZnS нанокомпозитов КТ-ТРР-Q происходит за счет поверхностной интеркаляции (встраивания) молекул ТРР-Q в лигандный слой ТОФО с временной стабилизацией в течение 20-24 час. Формирование нанокомпозитов проявляется в сужении полосы Соре, в батохромном смещении В- и Q-полос (на ~ 5 нм) порфирина, а также сопровождается существенным уменьшением интенсивности фотолюминесценции КТ (Рис. 3). При этом времена жизни флуоресценции ТРР статистически возрастают с  $\tau$ =7.4 нс до 7.7 нс, что обусловлено экранирующим действием КТ на диффузионно-контролируемое тушение интеркалированных комплексов ТРР-Q молекулярным кислородом (Таблица 1). Кроме того, формирование нанокомпозитов КТ-ТРР-Q было также обосновано при анализе их спектров ИК-поглощения (Рис. 2).

655 нм	$\alpha_1$	τ <sub>1</sub> ,	<b>S</b> <sub>1</sub> ,	$\alpha_2$	τ <sub>2</sub> ,	<b>S</b> <sub>2</sub> , %	<τ>,	$\chi^2$
		ns	%		ns		ns	
ТРР-хинон	0,32	0,47	2,9	0,67	7,59	97,1	7,39	1,18
	4			6				
TPP-	0,13	4,33	7,5	0,87	7,96	92,5	7,68	1,27
хинон+КТ	0			0				

Таблица 1. Параметры кинетики затухания флуоресценции ТРР-Q



Рисунок 3. А - Спектры поглощения ТРР-хинона при взаимодействии с КТ и Б - Спектры фотолюминесценции КТ и нанокомпозита КТ-ТРР-Q,  $\lambda_{B036}$ =420 нм.

Полученные результаты представляют интерес при разработке наносенсорных устройств, а также в нанобиомедицине (imaging).

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция» (Задание: Конвергенция-2020 3.03, Беларусь) и БРФФИ (грант № Ф18Р-314, Беларусь-Россия).

### Литература

- 1. E. Zenkevich, C. von Borczyskowski. Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics. Pan Stanford Publishers, Singapore, 2016, 408 p.
- 2. Б.Д. Березин, Н.С. Ениколопян. Металлопорфирины. Н– М.: Наука, 1988, 160 с.
- E.I. Zenkevich, Ch. W. von Borczyskowski. Formation Principles and Excited States Relaxation in Self-Assembled Complexes: Multiporphyrin Arrays and "Semiconductor CdSe/ZnS Quantum Dot-Porphyrin" Nanocomposites. In Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. (Kadish, K., Smith, K.M. and Guilard, R., eds). World Sci. Publ. Co. Pte. Ltd.: Singapore 596224, 2012, V. 22, Chapter 104, p. 68-159.
- 4. R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724-728.
- P. Sen, C. Hirel, C. Andraud, C. Aronica, Y. Bretonnière, A. Mohammed, H. Agren, B. Minaev, V. Minaeva, G. Baryshnikov, H.-H. Lee, J. Duboisset, M. Lindgren. Fluorescence and FTIR Spectra Analysis of *Trans*-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Substituted Di- and Tetra-Phenyl Porphyrins. Materials. 2010, 3, 4446-4475.

## Quantitative analysis of energy and electron transfer in covalently linked dyads and triads containing tryptophan, deuteroporphyrin and naphthoquinone

E.I. Zenkevich<sup>1</sup>, E.A. Larkina<sup>2</sup>, N.V. Konovalova<sup>2</sup>, A.P. Stupak<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus
 <sup>2</sup>MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia.
 <sup>3</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics NAS B, 220072 Minsk, Belarus

Измерены стационарные и время-разрешенные характеристики поглощения и флуоресценции для ковалентно-связанных диад и триад, состоящих их дейтеропор-фирина IX, нафтохинона одной/двух молекул триптофана в растворителях разной полярности при 295 К. Для исследованных систем установлены механизмы и основные параметры процессов релаксации энергии возбуждения (включающие перенос энергии и фотоиндуцированный перенос электрона.

Steady-state and time-resolved absorption and fluorescence characteristics were measured for covalently linked dyads and triads consisting of deuteroporphyrin IX, naphthoquinone and one/two tryptophan molecules in solutions of various polarity at 295 K. Mechanisms and main parameters of excitation energy relaxation processes (including energy transfer and photoinduced electron transfer) have been evaluated for the systems under study.

At the moment, it is well documented [1] that in photosynthesis self-assembled multicomponent arrays of tetrapyrrole molecules and other organic substances are spatially and energetically arranged in order to support the directed fast and efficient energy transfer (ET) among light-harvesting pigment-protein antenna complexes to the photochemical reaction center followed by the photoinduced electron transfer (PET) and conversion of the energy of excited states into a stable chemical energy. Correspondingly, the elucidation of the mechanisms and dynamics of ET and PET processes *in vivo*, remains still the most fundamental and important task. the formation study artificial multiporphy-In this respect, and of rin/multichlorophyll assemblies and/or nanostructures containing tetrapyrrolic compounds and other functional organic/inorganic components are of fundamental importance as models for mimicking and the detailed study of these photoinduced relaxation processes [2, 3]. And covalent linkage between supposedly essential components is widely used in the supramolecular chemistry which provides a vast range of diverse multicomponent nanosystems as far as covalently linked multichromophoric systems possess favorable characteristics for light harvesting and/or charge separation [4, 5].

Following these ideas, on the first step we have prepared covalently linked organic dyads on the basis of deuteroporphyrin attached via β-positions to naphthoquinone or to one or two tryptophane residues (Trp-Dp or Trp-Dp-Trp and Dp-Q). The detailed analysis of the structure and energy relaxation processes in these complexes have been used on the next step upon study regularities and mechanisms of the non-radiative deactivation of excited singlet states for tryptophane and porphyrin subunits in covalently linked tryptophane–porphyrin–quinone triad complex Trp-Dp-Q (Fig. 1). Presumably the quantitative study of the non-radiative energy transfer (ET) and photoinduced electron transfer (PET) processes was mainly carried out for the given dyads and triad with known composition and morphology [6].



Figure 1. Optimized geometries for dyad Dp-Q (left) and triad Trp-Dp-Q (right).

It was found that upon excitation at  $\lambda_{exc} = 270$  nm (Trp absorption band) fluorescence spectra of the triad Trp-Dp-Trp and dyad Trp-Dp do show strong quenching of the Trp fluorescence ( $\lambda_{max} = 330$  nm). In all cases the fluorescence spectra of the complexes mainly consist of Dp bands. In addition, the energetic interaction between Trp and Dp subunits in covalently linked complexes Trp-Dp-Trp and Trp-Dp manifesting in the strong quenching of Trp excited singlet state do not lead to the quenching of Dp excited singlet state. Based on these results one may conclude that fluorescence parameters of Dp in the triad Trp-Dp-Trp and dyad Trp-Dp do not change practically with respect to those for individual Dp molecules what is typical for acceptor molecules upon weak interaction with donor ones. Correspondingly, for the triad Trp-Dp-Trp and dyad Trp-Dp, it seems reasonable to explain all the observed experimental findings as the manifestation of the inductive resonance energy transfer Trp $\rightarrow$ Dp with participation of excited singlet states of donor (D) and acceptor (A) molecules (S-S ET). With respect to the given complexes, the corresponding ET parameters are presented in Table 1.

Table 1. Energy transfer parameters for d	dyad Trp-Dp (toluene, 2	295 K, refractive index n=1.4968)
---	-------------------------	-----------------------------------

$\phi_D{}^0$	$\epsilon_{A}(\nu),$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	J(v), cm <sup>3</sup> ·M <sup>-1</sup>	$k^2$	$R_0^{\text{theor}},$ Å	R <sub>DA</sub> <sup>exper</sup> , Å	$\Phi_{ET}^{theor}$
0.2	$17.5 \times 10^4$	$12.4 \times 10^{-14}$	$0.42 \div 0.70$	34.0÷38.2	25÷27	0.87

<u>Notes</u>: the mean donor-acceptor distance  $R_{DA}$  was calculated using the well-known expression for pair transfer

$$R_{DA}^{\exp} = R_0 \cdot \sqrt[6]{\frac{1 - \Phi_{ET}}{\Phi_{ET}}} \quad , \tag{1}$$

where  $R_0$  is the critical transfer distance at which the whole deactivation rate constant of  $S_1$  state of the D molecule is equal to the ET rate constant

$$R_0^6 = \frac{9000 \cdot \ln 10 \cdot k^2}{128\pi^5 \cdot n^4 N_A} \cdot \varphi_D^0 \int_0^\infty f_D(v) \varepsilon_A(v) \frac{dv}{v^4} \quad (2), \qquad J = \int_0^\infty f_D(v) \varepsilon_A(v) \frac{dv}{v^4} \quad \text{is spectral over-}$$

lap integral; orientational factors were calculated on the basis of an optimized geometries for the dyad and the inductive-resonant theory as

 $k^{2} = [\cos(\mu_{\rm D}, \mu_{\rm A}) - 3\cos(\mu_{\rm D}, r_{\rm DA}) \cdot \cos(\mu_{\rm A}, r_{\rm DA})]^{2} = 0.47 \div 0.75, \qquad (3)$ 

where  $(\mu_D, \mu_A)$  is the angle between the transition dipole moments of the *D* and *A* subunits,  $(\mu_D, r_{DA})$  and  $(\mu_A, r_{DA})$  denote the angles between the dipole vectors of *D* and *A* and the direction vector between *D* and *A*, respectively; theoretical value of ET efficiency  $\Phi_{ET}^{\text{theor}}$  was calculated using equation  $\Phi_{ET}^{\text{theor}} = (k_{ET})/(k_{ET} + \langle \tau_D^0 \rangle^{-1})$  (4), where  $k_{ET} = \frac{1}{\langle \tau_D^0 \rangle} \left( \frac{R_0^{\text{theor}}}{R_{DA}} \right)^6$  and mean value for tryptophan (D) emission decay  $\langle \tau_D^0 \rangle = 2.5 \text{ ns.}$ 

In the case of the dyad **Dp-Q** and triad **Trp-Dp-Q** containing electron accepting quinone subunit, the interaction between Dp and Q takes place with participation of the Dp excited singlet states are evident from fluorescence decay measurements and ps/ns pump-probe experiments (Fig. 2).



Figure 2. Fluorescence decays (A,  $\lambda_{det} = 640$  nm) detected for Dp (1) and the dyad Dp-Q (2) in toluene at 295 K and time-resolved absorption spectra (B,  $\lambda_{pump} = 540$  nm) of the dyad Dp-Q at delay times 0, 2 and 7 ns in dimethylformamide at 295 K.

It was found that compared to individual Dp molecules, in the dyad Dp-Q and triad Trp-Dp-Q the fluorescence of the porphyrin subunit is noticeably quenched manifesting in the decrease of the fluorescence quantum efficiency  $\varphi$  and decay  $\tau$  shortening (Fig. 5A). These findings are typical for porphyrin-quinone systems of various morphology where PET porphyrin—quinone processes are considered as a

main reason of the observed Dp fluorescence quenching. Correspondingly, one may analyze PET processes in these complexes in terms of the semi-classical Marcus theory developed for charge-transfer reactions in the "normal" region which describes the rate constant  $k_{PET}$  as

$$k_{PET}^{s} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{V_{12}^{2}}{\left(4\pi\lambda k_{B}T\right)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{*}}{k_{B}T}\right)$$
(5) with activation energy  $\Delta G^{*} = \frac{\left(\Delta G^{0} + \lambda\right)^{2}}{4\lambda}$ (6)

where k<sub>B</sub> is Boltzman's constant, T is the temperature,  $\hbar = h/2\pi$ , h is Plank's constant,  $V_{12}$  is the electronic coupling term between the electronic wave functions of the reactant and product states,  $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{ext}$  is the Gibbs reorganisation energy determined by the nuclear  $\lambda_{in}$  and solvent  $\lambda_{ext}$  reorganisation energies,  $\Delta G^0$  is the Gibbs free energy of the PET reaction,  $\Delta G^*$  is the Marcus Gibbs activation energy For porphyrin macrocycles  $\lambda_{in} \approx 0.3$  eV is typically adapted. With respect to our dyad Dp-Q and triad Trp-Dp-Q, Gibbs free energy of PET reaction was calculated according to  $\Delta G^0 = E(CT) - E(S_1^{D}) = e(E_D^{OX} - E_A^{RED}) + \Delta G_S - E(S_1^{D})$  (7).

All calculated energetic parameters describing PET processes for the dyad Dp-Q are presented in Table 3, thus permitting to quantitatively describe the photoinduced electron transfer events in the systems under study.

Table 2. Energies of the donor localized S<sub>1</sub> state,  $E(S_1)$ , radical ion pair state, E(CT), and PET parameters for the dyad Dp-Q in dimethylformamide at ambient temperature (n = 1.43047,  $\varepsilon_{st}$  = 36.71)

E(S <sub>1</sub> ), <sup>a</sup> eV	r <sub>DA</sub> , <sup>b</sup> Å	$\lambda_{solv}, {}^{c} eV$	λ, <sup>d</sup> eV	E(CT) eV	$\Delta G^{0}$ , <sup>e</sup> eV	$\Delta G^*$ , <sup>f</sup> eV	k <sub>PET</sub> , <sup>g</sup> s <sup>-1</sup>	V <sub>12</sub> , <sup>h</sup> meV
1.99	19	0.77	1.03	1.86	-0.13	0.197	$2.7 \cdot 10^{8}$	0.42

<u>Notes</u>: The oxidation potential for porphyrin ( $E_D^{OX} = 0.63$  V in DMF vs. SCE) and reduction potential for quinone  $E_A^{RED} = -0.45$  V (in DMF vs. SCE) were taken from literature [6]. Evaluation of redox potential values for Dp ( $E_D^{OX}$ ) and Q ( $E_A^{RED}$ ) as well as D and A radii ( $r_D$  and  $r_A$ ) is described in [6]. The energy level of Dp locally excited S<sub>1</sub> state was determined on the basis of the corresponding fluorescence and absorption Q(0,0) bands. Intercenter distances  $r_{DA}$  were estimated on the basis of Draiding structural models and molecular modeling taking into account possible steric interactions and are in the range ~ 19 Å. Calculations of experimental rate constants,  $k_{PET}$  for PET with participation of S<sub>1</sub> states of the donor molecule (Dp) were done according to well-known expression  $k_{PET} = 1/\tau - 1/\tau^0$ , (8), where  $\tau^0$  and  $\tau$  are fluorescence decays of unquenched and quenched Dp, correspondingly; taking into account two-exponential decay of Dp emission in the dyad,  $k_{PET}$  was found for the shorter component  $\tau_1 = 3.6$  ns of Dp fluorescence decay in the dyad. The electronic coupling term was calculated using Eq. (5).

Thus, assuming realistic errors for  $\lambda$  and  $\Delta G^0$  estimations one may conclude that for the dyad Dp-Q in dimethylformamide at 293 K, the Dp fluorescence quenching is appropriately described by Marcus theory of an PET in a "normal" region (i.e.  $-\Delta G^0 < \lambda$ ). In addition, as far as the electronic coupling term V<sub>12</sub> is smaller than kT=25.7 meV at room temperature, the PET reaction is non-adiabatic in this case.

It follows from the presented results that upon study of properties and possible functionalities of artificial multicomponent organic complexes the basic task seems to be the analysis of spectral-structural correlations as well the mechanisms of interchromophoric interaction depending on the morphology of the given nanostructures. The corresponding analysis has shown the following. In the case of the dyad Trp-Dp experimental and theoretical values of ET efficiency are in a reasonable agreement. It indicates that the Foerster theory of inductive resonance is still applicable to weakly interacting porphyrin and tryptophan  $\pi$ -conjugated systems. For the dyad Dp-Q in dimethylformamide at 293 K, the Dp fluorescence quenching is appropriately described by Marcus theory of an PET in a "normal" region (i.e. - $\Delta G^0 < \lambda$ ) and the PET reaction is non-adiabatic. In addition, steric interactions between covalently linked Trp and Q subunits in the triad Trp-Dp-Q do not significantly change the arrangement of Q residues with respect to a porphyrin macrocycle compared to the dyad Dp-Q. Taken together, the obtained quantitative results both for ET and PET processes evidently show that the formation of folded geometries may be excluded for the dyad Trp-Dp and triad Trp-Dp-Trp in liquid solvents at ambient temperature.

Financial support from BSPSR Program "Convergence 2020-3.03" (Belarus) and BRFFR grant № 18P-314 (Belarus-Russia) is gratefully acknowledged.

References

- 1. A.R. Battersby Tetrapyrroles: The Pigments of Life. Nat. Prod. Rep. 2000, 17, 507–526.
- 2. Kundu S., Patra A. Chem. Rev., 2017, v. 117, № 2, p. 712–757.
- 3. Taniguchi M., Lindsey J.S. Chem. Rev., 2017, v. 117, p. 344–535.
- 4. Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications. Ed. D. Kim. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2012. 775 p.
- E.I. Zenkevich, C. von Borczyskowski. In: Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics and Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Volume 22 – Biophysical and Physicochemical Studies of Tetrapyrroles. Eds. K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Sci. Publ. Co. Pte. Ltd., 2012, v. 4, Chapter 104, p. 68-159.
- 6. E.I. Zenkevich, E.A. Larkina, N.V. Konovalova, A.P. Stupak. Excited States Relaxation in Covalently Linked Dyads and Triads Based on Tryptophan, Deuteroporphyrin and Naphthoquinone. Macroheterocycles. 2019, 12, No, 47-57.

# Перенос энергии между молекулами хлорофилла в ориентированных полимерных пленках

Э.И. Зенькевич<sup>1</sup>, Т.В. Зенькевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь <sup>3</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь

Исследованы концентрационные эффекты для молекул хлорофилла «а» в изотропных и растянутых пленках поливинилбутираля ( $C=10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2} M$ , 293 К). В изотропных пленках перенос энергии между мономерами реализуется в условиях неоднородного уширения уровней. В растянутых пленках наблюдается спонтанная поляризация флуоресценции и дихроизм поглощения, а концентрационная деполяризация флуоресценции оказывается менее эффективной по сравнению с таковой, измеренной для изотропных растворов.

Concentration effects have been studied for chlorophyll "a" molecules in isotropic and stretched poplyvinylbutiral films ( $C=10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$  M, 293 K). In isotropic films, the energy transfer between monomers takes place in conditions of inhomogeneous broadening of excited levels. In stretched films, the spontaneous polarization of fluorescence and absorption dichroism are observed while the concentration depolarization of fluorescence is less effective compared to one measured for isotropic solutions.

Основополагающая роль хлорофиллов как главных участников поглощения и преобразования солнечной энергии вызвала громадный интерес к исследованию этих объектов, охватывающий биологию, химию, физику и современную нанобиомедицину [1, 2]. За два столетия, прошедших после открытия хлорофилла, выполнены исследования оптических и энергетических свойств основных фотосинтетических пигментов, а также детально изучены редоксреакции и процессы переноса энергии (ПЭ) *in vivo*, так и *in vitro*.

В большинстве случаев ПЭ электронного возбуждения между молекулами хлорофилла «а» (Хл «а») и его аналогов при концентрациях выше 10<sup>-3</sup> М исследовался в системах с изотропным распределением молекул по объему и ориентациям. Однако в природе (фотосинтетические светособирающие ан-



тенны) и в модельных системах (пленки Ленгмюра-Блоджет, супрамолекулярные металло-органические композиты, упорядочен-ные агрегаты фотосинтетических пигментов и др.) возможна полная или частичная ориентация взаимодействующих хромофоров, которая может оказывать существенное влияние на развитие процессов миграции и эффективность фотоиндуцированных процессов. В этих условиях межхро-мофорные взаимодействия наряду с известными концентрационными явлениями (деполяризация флуоресценции - КДФ и тушение флуоресценции - КТФ) приводят к проявлению качественно новых каналов переноса и дезактивации энергии. Полученные результаты [3] дали возможность детализировать многие аспекты концентрационной деполяризации (КДФ) и концентрационного тушения флуоресценции (КТФ) в высококонцентрированных растворах Хл «а» и его аналогов, а также обнаружить и исследовать ряд редко наблюдаемых эффектов.

Один такой эффект состоит в том, что в условиях отсутствия реабсорбции при стоксовом возбуждении Хл «а» и феофитина «а» в касторовом масле или в твердых пленках поливинилбутираля, ПВБ) с ростом концентрации С≥10<sup>-3</sup> М полоса стационарной флуоресценции мономеров сдвигается в длинноволновую область на 5 нм без деформации самой полосы. Более того, в изотропных пленках ПВБ наблюдается батохромное смещение «мгновенных» спектров испускания в течение ~15 нс после возбуждающего импульса, которое сопровождается монотонным возрастанием длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации (Рис. 1)





Схема электронных уровней сольватов и каскадный направленный перенос энергии от «синих» сольватов к «красным».

С

Рис. 1. «Мгновенные» спектры (А, Б) и длитель-ности (4 и 4') флуоресценции свечения Хл «а» (А) и феофитина «а» (Б) в пленках ПВБ ( $\lambda_{B036} = 337$  нм, T = 293 K). 1 – C = 10<sup>-3</sup> M, временная задержка  $\theta$  = 10 нс,  $\lambda_{Makc} = 677$  нм; 2 – C = 4×10<sup>-2</sup> M,  $\theta$  = 2.5 нс,  $\lambda_{Makc} = 680.5$  нм; 3 – C = 4×10<sup>-2</sup> M,  $\theta$  = 15 нс,  $\lambda_{Makc} = 683.5$  нм; Зависимости 4 и 4' получены при концентрации пигментов C = 4×10<sup>-2</sup> M.

Совокупность приведенных фактов указывает на то, что в жестких растворах существует ориентационное уширение уровней энергии молекул, обусловленное различной энергией взаимодействия молекул Хл «а» с молекулами растворителя в объеме окружающего сольвата. Соответственно, при  $C \ge 10^{-3}$  М усиливающееся диполь-дипольное взаимо-действие между мономерами приводит к направленному S-S ПЭ от «синих» сольватов к «красным», в которых S<sub>1</sub> состояние расположено ниже в шкале энергий.

Как известно [4], КДФ пигментов в жестких растворах, исключающих диффузию и вращение молекул за времена  $\tau_s$ , является важным источником информации о механизме ПЭ. Это позволяет провести на основании поляризационных измерений для изотропных растворов сопоставление экспериментальных и теоретических значений критических расстояний ПЭ R<sub>0</sub>, при которых ПЭ и дезактивация S<sub>1</sub> состояний равновероятны. В теоретическом плане проблема КДФ сводится к нахождению зависимости вероятности испускания флуоресценции  $P_A^{\text{теор}}$  первично возбужденными молекулами как функции концентрации С хромофоров в растворе:  $P_A = f(\gamma)$ , где  $\gamma = C/C_0$ ,  $C_0$  – критическая концентрация. Экспериментальные значения  $P_A^{\text{эксп}}$  по измеренным значениям степени поляризации флуоресценции Р для каждой концентрации рассчитывались с использованием поляризационной функции



 $P_{\rm A}^{_{\rm 3KCII}} = \frac{G(P)}{G(P_0)} = \frac{(1/P - 1/3)^{^{-1}}}{1/P_0 - 1/3)^{^{-1}}}$ 

Точки ° и • - экспериментальные значения вероятностей  $P_A^{эксп}$  для величин критических расстояний переноса  $R_0^{эксп}$  и  $R_0^{тeop}$ , соответственно.

1 - расчет по теории Ферстера-Оре-Яблонского-Нокса-Крэвера для значений R<sub>0</sub><sup>эксп</sup> без коррекции на КТФ.

2 - расчет по теории Бодунова для значений  $R_0^{\text{теор}}$  (метод Монте-Карло без коррекции на КТФ.  $P_A^{\text{теор}}(\gamma) = (1 + 0.938\gamma + 0.48\gamma^2)^{-1}$ 

Рисунок 2. Сопоставление теоретических расчетов и экспериментальных данных по концентрационной деполяризации флуоресценции Хл «а» в плен-ках ПВБ при 293 К.

Таблица 1. Параметры переноса энергии для Хл «а» в изотропных пленках ПВБ

Пигмент	$\epsilon_{A}^{\text{Makc}}$ , $M^{-1}$	$B_0$	$J(v) = \int_{0}^{\infty} f_{D}(v) \varepsilon_{A}(v) \frac{dv}{v^{4}} ,$ $c M^{6} M^{-1}$	$R_0^{3\kappacn}$ , HM	$\mathbf{R}_{0}^{\text{reop}}$ , HM
Хл «а»	66800	0.30	4.9	4.8±0.3	4.82±0.3

Теоретические зависимости  $P_A^{\text{reop}} = f(\gamma)$  в интервале  $0.1 \le \gamma \le 10$ ,  $\gamma = C/C_0$  были рассчитаны без учета КТФ по известным моделям КДФ, а также методом Монте-Карло. Сравнительные результаты, полученные для Хл «а» в изотропных пленках ПВБ, приведены на Рис. 2 и в Табл. 1

Совпадение теории и эксперимента оказывается достаточно хорошим вплоть до концентраций пигментов C~2.5×10<sup>-2</sup> М. Следовательно, при высоких концентрациях перенос энергии электронного возбуждения по мономерным молекулам Хл «а» в изотропных пленках ПВБ не является парным: захват возбуждения мономеров агрегатами, приводящими к КТФ, осуществляется после многократной миграции по мономерам.

При растягивании пленок ПВБ, содержащих молекулы Хл «а», ориентирующее действие среды проявляется в двух эффектах: возникновение дихроизма в спектрах поглощения и спонтанной поляризации, обусловленных частичной ориентацией дипольных моментов переходов тетрапиррольного макроцикла (Рис. 3).



Рисунок 3. Спектры поглощения (А, Погл.), линейного дихроизма  $d = \frac{OD_{\uparrow\uparrow} - OD_{\perp}}{OD_{\uparrow\uparrow} - OD_{\perp}}$  (1, 2), спонтанной и линейной поляризации (Б) Хл «а» в растянутых пленках ПВБ (1 – степень растяжения n=1.5, 2 - n=2.5).

При растяжении пленок в 2.5 раза спонтанная поляризация флуоресценции Хл «а» не зависит от длины волны возбуждения. При изменении азимута условий возбуждения на 90° спонтанная поляризация меняет знак, оставаясь такой же по абсолютной величине. Это указывает на то, что длинноволновый осциллятор поглощения (и испускания) ориентируется вдоль оси растяжения пленки. В целом, измеряемая степень линейной поляризации флуоресценции Хл «а» в растянутых пленках ПВБ может рассматриваться как суперпозиция поляризации испускания изотропных **р**<sub>и</sub> (неориентированных) излучателей и поляризации излучения ориентированных молекул **р**<sub>ор</sub> (см. рис. 4).



Рисунок 4. Схема ориентации осцилляторов длинноволнового Q-перехода молекул Хл «а» при растяжении пленок ПВБ.

Экспериментально установлено, что ориентация части молекул при растяжении пленок проявляется в заметном отклонении концентрационной зависимости степени поляризации флуоресценции P/P<sub>0</sub> по сравнению с изотропным распределением молекул Хл «а» в аналогичных условиях (Рис. 5).



Степень поляризации при возбуждении естественным светом:  $p = p_{\text{ориент}} \cdot \frac{n_{\text{ориент}}}{N}$ 

Степень поляризации в растянутых пленках как суперпозиция свечения изотропных (р<sub>и</sub>) и ориентированных (р<sub>ор</sub>) молекул:

$$\mathbf{p} = \mathbf{n}_{\rm op} \cdot \mathbf{p}_{\rm op} + \mathbf{p}_{\rm \mu} \cdot \left(1 - \mathbf{n}_{\rm op}\right)$$

1 – деполяризация флуоресценции в изотропных пленках; 2 – концентрационная деполяризация свечения в растянутых пленках; 3 – концентрационная деполяризация флуоресценции неориентированной части молекул в растянутых пленках; 4 – концентрационное тушение свечения в изотропных и ориентированных пленках

Рисунок 5. Концентрационные эффекты в растянутых пленках ПВБ, активированных молекулами Хл «а».

Таким образом, экспериментальные исследования поляризационных характеристик флуоресценции Хл «а» в изотропных и растянутых пленках ПВБ в сочетании с теоретическим расчетами по современным моделям ПЭ позволяют заключить, что концентрационная деполяризация флуоресценции этого пигмента в диапазоне концентраций  $10^{-5} \div 10^{-1}$  М (т.е. до расстояний между макроциклами R=1.6 нм) обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями, приводящими к колебательно-релаксационному безызлучательному индуктивно-резонансному переносу энергии электронного возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция» (Задание: Конвергенция-2020 3.03, Беларусь).

### Литература

- E.I. Zenkevich, Ch. W. von Borczyskowski. Formation Principles and Excited States Relaxation in Self-Assembled Complexes: Multiporphyrin Arrays and "Semiconductor CdSe/ZnS Quantum Dot-Porphyrin" Nanocomposites. In Handbook of Porphyrin Science with Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. (Kadish, K., Smith, K.M. and Guilard, R., eds). World Sci. Publ. Co. Pte. Ltd.: Singapore 596224, 2012, V. 22, Chapter 104, p. 68-159.
- 2. S.-H. Lee, I.M. Blake, A.G. Larsen, J.A. McDonald, K.Ohkubo, S. Fukuzumi, J.R. Reimers, M.J. Crossley. Synthetically tuneable biomimetic artificial photosynthetic reaction centres that closely resemble the natural system in purple bacteria. Chem. Sci., 2016, 7, 6534-6550.
- 3. Э.И. Зенькевич. Процессы релаксации энергии возбуждения с участием молекул хлорофилла in vitro: растворы и самоорганизованные наноансамбли. Российский химический журнал. 2017, LXI, 110-142.

4. В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977, 311 с.

## Комплексообразование дифильного фотохромного спирооксазина в растворах и на границе раздела фаз

Ивахненко А.А.<sup>1,2</sup>, Волошин Н.А.<sup>3</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт Физической и органической химии ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

## Аннотация

Представлены результаты изучения хемосенсорных свойств фотохромного дифильного спиронафтоксазина SNO149 в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Обнаружено взаимодействие фотохрома с ионами алюминия, меди (II), ртути и некоторых лантаноидов. Показано, что изучаемое соединение сохраняет свои хемосенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние.

## Abstract

The results of a study of sensory properties of photochromic amphiphilic spironaphtoxazine SNO149 in organic solvents and at the air/water interface are presented. The interaction of photochrome with ions of aluminium, coper (II), mercury and some lanthanides is found out. It is shown that the compound studied retain its chemosensory properties upon transition from solutions to to a twodimensional condensed state.

Фотохромными веществами называют соединения, способные изменять окраску под действием света[1]. Такие соединения проявляют оптическую активность в растворах[2], полимерных матрицах[3]<sup>-</sup>[4], самоорганизованных монослоях[5]. Одним из важнейших классов органических светочувствительных молекул являются спиронафтоксазины[6], обладающие высокой термической стабильностью и узкой полосой поглощения в видимой области спектра. Материалы на основе этих веществ широко используются для создания элементов оптической памяти, фотохромных стекол, линз, меток, пигментов, ниток, лаков, сенсоров и молекулярных переключателей. Существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных и наноразмерных устройств внесли метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт, позволяющие собирать многослойные планарные структуры с управляемой толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях[7]. С развитием ультратонких сенсорных устройств, монослои на основе фоточувствительных материалов, способных селективно связывать катионы металлов, привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для чувствительных элементов этих систем[8]. С этой точки зрения спиронафтоксазины представляются особо перспективными сенсорными элементами молекулярных устройств, поскольку световые воздействия позволяют управлять комплексообразованием этих соединений с катионами тяжелых, переходных и редкоземельных металлов[9].

В настоящей работе представлены результаты изучения хемосенсорных свойств 5(гексадецилокси)-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'нафто[2,1b][1,4]оксазин]-9'-ола (SNO149) в органических растворителях и на границе раздела воздух/вода. Химическая формула SNO149 и его обратимый переход при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм из основного состояния в окрашенную мероцианиновую форму представлены на схеме 1. Из литературных данных известно[9], что в органических растворителях при взаимодействии спиронафтоксазинов с катионами некоторых металлов происходит образование комплекса, приводящее к изменению оптических характеристик системы. При добавлении катионов металлов к фотохрому, находящемуся в закрытой форме происходит разрыв связи С–О и переход соединения в мероцианиновую форму с последующим образованием комплекса (схема 1).



Схема 1. Химическая структура спиронафтоксазина SNO149 в основном и фотоиндуцированном состояниях, а также взаимодействие с катионами металлов.

Способность SNO149 к комплексообразованию исследовали с помощью методов оптической спектрофотометрии и люминесцентоной спектроскопии. Добавление к раствору фотохрома в ацетонитриле перхлоратов таких металлов, как Cu, Al, Hg приводит к появлению интенсивной окраски (Puc.1a), обусловленной образованием комплексов с катионами металлов. Максимумы поглощения в электронных спектрах образовавшихся комплексов гипсохромно сдвинуты по отношению к максимуму поглощения мероцианина, образованного под действием УФ-облучения, что очевидно связано с перераспределением электронной плотности в комплексе мероцианинметалл. Циклическое воздействие ультрафиолетового и видимого света на растворы, содержащие спиронафтоксазин и ионы металлов не приводит к изменению спектральных характеристик системы, что свидетельствует об образовании прочных комплексов и потери фотохромных свойств молекулы SNO149. Полученные комплексы обладают интенсивной флуоресценцией в видимой части спектра в отличие от мероцианиновой формы спиронафтоксазина (Puc. 1б).



Рис.1. (а) Спектры поглощения комплексов SNO149/Me<sup>n+</sup>=1:1 в ацетонитриле; (б) Спектры флуоресценции комплексов SNO149/Me<sup>n+</sup>=1:1 в ацетонитриле.

При добавлении к раствору SNO149 в ацетонитриле катионов таких металлов, как  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ , форма спектров электронного поглощения и положение пиков, характерных для спироформы SNO149, не меняются, что свидетельствует об отсутствии какого-либо взаимодействия между этими соединениями.

Добавление к раствору 1\*10<sup>-4</sup>М SNO149 эквимолярных количеств Eu, Ce, Gd, Nd приводит к росту полосы поглощения в области 400-500нм (рисунок 2a), что свидетельствует о взаимодействии фотохрома с указанными металлами. Полученные комплексы также обладают флуоресценцией с максимумом в красной области спектра (Рис.2б).

![](_page_64_Figure_0.jpeg)

Рис.2. (а) Спектры поглощения комплексов с катионами лантаноидов SNO149/Me<sup>n+</sup>=1:1 в ацетонитриле; (б) Спектры флуоресценции комплексов с катионами лантаноидов SNO149/Me<sup>n+</sup>=1:1 в ацетонитриле.

Для исследования комплексообразующих свойств дифильного спиронафтоксазина на поверхности раздела фаз изучали поведение монослоев этого соединения при введении в субфазу катионов различных металлов. На рисунке 3 представлены изотермы сжатия монослоев SNO149 на водной субфазе и на субфазах, содержащих катионы ртути, меди и алюминия Очевидно, что изотермы сжатия монослоев фотохрома на поверхности субфаз, содержащих металлы, отличаются от изотерм на деионизованной воде. В случае катионов ртути и меди кривые сдвинуты в сторону меньших площадей и имеют меньшую сжимаемость. Это может быть связано с тем, что при образовании комплекса спиронафтоксазина с этими металлами головная группа фотохрома становится более гидрофильной и «притапливается» в субфазу, в результате чего молекула занимает меньше места на поверхности. В случае трехвалентного алюминия изотермы сдвигаются в сторону больших площадей, что может быть обусловлено образованием комплексов стехиометрического состава 1:3. Во всех случаях взаимодействие SNO149 с металлами подтверждается изменением спектров поглощения монослоев и появлением полосы поглощения, характерной для исследуемых комплексов (рис. 3, вставки).

При изучении комплексообразования SNO149 в двумерноупорядоченном состоянии были получены изотермы сжатия спиронафтоксаина на поверхности водной субфазы, содержащей катионы металлов (Рис.3). Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои сенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Процесс взаимодействия спиронафтоксазина с катионами металлов был подтвержден электронными спектрами поглощения.

![](_page_65_Figure_0.jpeg)

Рис.3. Изотермы сжатия монослоев SNO149 на водной субфазе, содержащей катионы металлов. На вставках - электронные спектры поглощения монослоев SNO149 на деионизованной воде и на субфазах, содержащих металлы.

Таким образом впервые на поверхности раздела воздух/вода сформированы монослои SNO149 и изучено их взаимодействие с катионами  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои хемосенсорные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки на основе спиронафтоксазинов селективных химических сенсоров с хромогенным и флуоресцентным откликом на тяжелые, переходные и редкоземельные металлы.

## Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_а

- [1] V. I. Minkin, "Light-controlled molecular switches based on bistable spirocyclic organic and coordination compounds," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 82, no. 1, pp. 1–26, 2013.
- [2] V. I. Minkin, "Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 5, pp. 2751–2776, 2004.
- [3] M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, and A. D. Q. Li, "Spiropyran-Based Photochromic Polymer Nanoparticles with Optically Switchable Luminescence," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 13, pp. 4303– 4309, Apr. 2006.
- [4] F. Ghailane, "Spiropyran-doped poly(vinyl carbazole): a new photopolymer recording medium for erasable holography," *Opt. Eng.*, vol. 34, no. 2, p. 480, Feb. 1995.
- [5] R. Klajn, "Spiropyran-based dynamic materials.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 148–84, 2014.
- [6] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 5, pp. 1741–1754, May 2000.
- [7] S.-A. Hussain and D. Bhattacharjee, "Langmuir-Blodgett Films a unique tool

for molecular electronics," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 23, no. 29, pp. 3437–3451, Nov. 2009.

- [8] S. L. Selektor *et al.*, "Control of photochemical properties of monolayers and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic chromoionophores," *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 47, no. 4, pp. 484–493, Jul. 2011.
- [9] O. A. Fedorova *et al.*, "Transformation of 6???-aminosubstituted spironaphthoxazines induced by Pb(II) and Eu(III) cations," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 504–512, 2005.

## Фотоуправляемая люминесценция дифильного спиропирана в растворах и на границе раздела фаз

Ивахненко Д.А.<sup>1,2</sup>, Любимов А.В.<sup>3</sup>, Арсланов В.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
 <sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
 <sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

#### Аннотация

Представлены результаты исследования фотохромных и люминесцентных свойств дифильного 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6нитроспиро[2H-бензопиран-2,2'-(2H)индола] (SP1) в растворах ацетонитрила и в пленках Ленгмюра-Блоджетт на твердых подложках. Установлено, что у фотохрома в спироформе отсутствует испускание в красной области спектра, в то время как облучение SP1 ультрафиолетовым светом (365 нм) приводит к образованию мероцианиновой формы этого соединения, обладающей интенсивной люминесценцией в области 650 нм. Возвращение фотохрома в исходное состояние в результате темновой релаксации приводит к затуханию люминесценции.

Abstract

The results of the study of the photochromic and luminescent properties of the amphiphilic 1'3'-dihydro-1'-hexadecyl-3'3'-dimethyl-6-nitrospiro [2Hbenzopyran-2,2' - (2H) indole] (SP1) in acetonitrile solutions and in Langmuir-Blodgett films are presented. It is found out that spiroform does not exhibit an emission in red wavelength range, while the irradiation of SP1 with UV light (365 nm) leads to formation of merocyanine which possesses an intensive luminescence at 650 nm. Back transformation to the initial state upon dark relaxation leads to quenching of luminescence.

Интенсивное развитие молекулярной электроники обуславливает высокий интерес к фотохромным соединениям, меняющим спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава [1]. Одним из самых востребованных классов органических фотохромов являются спиросоединения, представляющие собой бистабильные структуры обратимо переходящие в различные изомеризационные состояния под действием ультрафиолета и света видимого диапазона [2]. При облучении спиропиранов УФ-светом, в электронных спектрах появляются новые полосы поглощения в области 500–700 нм. Такие изменения связаны с тем, что в основном состоянии бензопирановая и индолиновая части молекулы расположены относительно друг друга перпендикулярно и их электронные системы не сопряжены. В то же время, разрыв связи С-О пиранового кольца под действием УФизлучения с последующим поворотом гетареновой части молекулы вокруг С=С связи, переводит соединение в планарную конформацию, способствующую образованию протяженной π-сопряженной системы. После прекращения облучения происходит спонтанное обесцвечивание растворов вследствие протекания обратной термической реакции рециклизации мероцианиновых форм в исходную спироциклическую. Отличительной особенностью спиропиранов является возможность обратимого модулирования их флуоресцентных характеристик посредством инициирования фотохромных перегруппировок, что открывает широкие перспективы использования таких фотоактивных соединений для разработки устройств оптической молекулярной памяти [3]. С другой стороны, для большинства практических приложений требуется высокая организация фотохромных молекул на рабочей поверхности того или иного устройства. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, обеспечивающий самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения заданной молекулярной архитектуры, представляется наиболее перспективным. Однако поведение фотохромных спиросоединений на границе раздела фаз остается практически не изученным. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных и люминесцентных характеристик дифильного дифильного 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] (SP1) в органических растворителях и на границе раздела фаз. Химическая формула SP1 и его обратимый переход при облучении УФсветом с длиной волны 365 нм из основного состояния в окрашенную мероцианиновую форму представлены на схеме 1.

![](_page_68_Figure_1.jpeg)

Схема 1. Химическая структура спиропирана в основном и фотоидуцированном состояниях.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения и люминесценции 1х10<sup>-5</sup>М раствора дифильного спиропирана в ацетонитриле. Очевидно, что в закрытой форме данное соединение не обладает флуоресценцией в видимом диапазоне (рисунки 1а и 1б, кривые 1). Облучение SP1 ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 365$  нм) приводит к образованию мероцианиновой формы с полосой поглощения в области 560 нм (рисунок 1а, кривая 2). При возбуждении светом в эту полосу мероцианин начинает флуоресцировать в области 650 нм (рисунок 16, кривая 2). Стоксов сдвиг составляет 90 нм. Так как обратный переход фотохромной молекулы SP1 из мероцианиновой в спироформу может происходить при темновой релаксации или под действием облучения видимого диапазона (560 нм), то люминесценцию этого соединения при возбуждении длиной волны 560 нм можно связать с релаксационным переходом мероцианин→спиропиран и последующим излучением через синглет – синглетное состояние. В результате возбуждения спиропирана на длине волны 560 нм максимум поглощения в этой области снижается, с одновременным уменьшением люминесценции. Таким образом, доказано наличие обратимого фотоиндуцированного переключения флуоресценции SP1 в растворенном состоянии. После возвращения молекулы в исходное состояние люминесцентные свойства у него пропадают. При циклическом переходе спиропирана в мероцианиновую форму и обратно наблюдается соответствующее разгорание и тушение люминесценции (рис. 1в).

![](_page_69_Figure_1.jpeg)

Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) 1\*10<sup>-5</sup> М раствора SP1 в ацетонитриле в закрытой (1) и открытой форме (2). в) Циклическое разгорание/тушение флуоресценции при облучении раствора SP1 УФ-светом/темновой релаксации

Перенос SP1 на кварцевые подложки с помощью техники Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении 5мH/м, соответствующем жидкорасширенному состоянию монослоя, позволил получить однородные ультратонкие пленки, в спектрах поглощения которых присутствуют полосы, характерные для спиропиранов (Рис. 2а). При облучении пленок светом с длиной волны 365 нм происходит образование мероцианина, сопровождающееся ростом полосы поглощения в области 560 нм. Так же, как и в растворенном состоянии, пленки SP1 в спироформе не обладают люминесцентными свойствами в видимом диапазоне, в то время как фотоиндуцированное увеличение количества мероцианинового изомера в монослое приводит к увеличению интенсивности испускания материала в области 660 нм (рис. 26).

![](_page_70_Figure_1.jpeg)

Рис. 2. (а) Спектры поглощения мономолекулярной пленки SP1 на кварцевой подложке; (б) Спектры флуоресценции пленки SP  $1*10^{-4}$  M на твердой подложке (давление переноса  $\pi=5$ мH/м).

Таким образом, показано обратимое фотоиндуцированное разгорание/тушение флуоресценции монослоев SP1 при переходе между основным и возбужденным состоянием, что свидетельствует о принципиальной возможности создания фотопереключаемых светоизлучающих устройств на основе спиропиранов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01131\_а\_).

- [1] V. I. Minkin, "Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiropyrans and Spirooxazines," in *Molecular Switches*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 37–80.
- [2] V. I. Minkin, "Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 5, pp. 2751–2776, 2004.
- [3] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 5, pp. 1741–1754, May 2000.

## Двумерные упорядоченные системы на основе моноэфиров фталевой кислоты

О.О. Капустина<sup>1</sup>, О.А. Райтман<sup>2,3</sup>, Ф.А. Колоколов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия <sup>2</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

Получена моногексадецилфталевая кислота, состав и строение которой подтверждены методами ЯМР и ИК спектроскопии. Впервые сформированы и изучены монослои моногексадецилфталевой кислоты на поверхности водной субфазы. Полученные результаты указывают на перспективность применения моноэфиров фталевой кислоты и ее комплексов с тербием для создания планарных оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств.

Monohexadecylpthalic acid was synthesized and its composition and structure were proved by NMR and IR spectroscopies. For the first time monolayers of monohexadecylpthalic acid were formed and studied on water surface. The results obtained open up broad prospects for development of planar optoelectronic and photoelectric devices based on monoesters of phthalic acid.

В последние десятилетия к разработке органических светоизлучающих устройств[1] привлечено особое внимание в связи с тем, что они обладают высокой производительностью, малыми размерами, весом и энергопотреблением, гибкостью, экологичностью и низкой себестоимостью. В основном такие устройства получают с помощью относительно дешевых и несложных технологий струйной печати, центрифужного полива, метода самоорганизованных монослоев и т.п., однако до сих пор нерешенной остается проблема потери полезных свойств молекул при переходе от уровня вещества к уровню материала. Метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт позволяют формировать наноструктурированные ультратонкие пленки с заданными свойствами[2]. Некоторые комплексы органических лигандов с ионами лантанидов формируют устойчивые мономолекулярные пленки на поверхности водной субфазы и могут быть перенесены на твердые подложки[3][4]. Более того, некоторые из элементов обладают магнитным моментом и могут образовывать двумерные магнитные структуры, что позволяет внедрять технологию в производство органических светоизлучающих диодов, а также применять в системах молекулярной магнитной памяти и химически функционализированных сверхпроводимых переключателей.

В работах[5][6] описано получение дифильных монофталатов лантаноидов, которые показали эффективную фото- и электролюминесценцию, однако монослои эфиров фталевой кислоты и ее комплексов с редкоземельными металлами на границе раздела воздух/вода до сих пор остаются малоизученными. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты син-
теза моногексадецилфталевой кислоты и исследования монослоев этого соединения на поверхности водной субфазы.

Синтез моногексадецил-1,2-бензолдикарбоновой кислоты (МГДФК) осуществляли сплавлением фталевого ангидрида с гексадеканолом в инертной атмосфере. Для этого в колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали расплавленный при 140-150°С фталевый ангидрид и спирт в мольном соотношении 1:1. После этого реакционную массу охлаждали, вследствие чего происходила кристаллизация моноэфира. Моноэфир перекристаллизовывали из гептана, высушивали и взвешивали. Выход продукта составил 72%, идентификацию моноэфира кислоты подтверждали методом ИК и ЯМР спектроскопии.

Для определения перспектив использования полученного лиганда в тонкопленочных устройствах, создаваемых методом монослоев Ленгмюра, была изучена способность моногексадецил-1,2-бензолдикарбоновой кислоты растекаться по поверхности водной субфазы и формировать истинные монослои. На рисунке 1 представлена изотерма сжатия изучаемого соединения.



Рисунок 1. Изотерма сжатия моногексадецил-1,2-бензолдикарбоновой кислоты на поверхности деионизованной воды

Анализ изотермы сжатия МГДФК показывает, что характерная молекулярная площадь начала роста поверхностного давления составляет около 40 Å<sup>2</sup>/мол, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчётов. Очевидно, что монослой в процессе сжатия претерпевает ряд фазовых переходов, свидетельствующих об изменении ориентации образующих его молекул. До начала подъема изотермы монослой находится в двумерном газообразном состоянии, молекулы двигаются хаотично по поверхности водной субфазы. До 15 мН/м монослой находится в жидко-расширенном состоянии, предоставлена большая площадь для взаимодействия молекул друг с другом, а пологий вид кривой говорит, что система довольно легко поддаётся сжатию. При давлениях от 15 до 20 мН/м система сжимается нелинейно, что скорее всего связано с переориентацией гексадецилфталевой кислоты относительно поверхности водной субфазы. Появление выше 20 мН/м линейного участка и более крутой подъём изотермы свидетельствуют о переходе монослоя в двумерное упорядоченное состояние. Коллапс монослоя происходит при относительно высоких значениях поверхностного давления (около 35 мН/м), и молекулярной площади 21 Å<sup>2</sup>/мол, соответствующей максимально плотной упаковке монослоя. Такое поведение изучаемого соединения на границе раздела воздух/вода предполагает возможность переноса его мономолекулярных плёнок в различных фазовых состояниях на поверхность твёрдых субстратов с помощью методики Ленгмюра-Блоджетт. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования моноэфиров фталевой кислоты для разработки планарных оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств.

#### Литература

- [1] D. Ma *et al.*, "Bright green organic electroluminescent devices based on a novel thermally stable terbium complex," *Synth. Met.*, vol. 102, pp. 1136–1137, 1999.
- [2] J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, and D. K. Schwartz, "Langmuir-Blodgett Films," *Science (80-. ).*, vol. 263, pp. 1726– 1733, 1994.
- [3] L. Weixing, G. Weihua, Z. Huilin, and H. Pingsheng, "Component-Controllable Mixed Monolayer and Langmuir Blodgett Films of Ru (dpphen) 32 + and Arachidic Acid," *Langmuir*, vol. 16, pp. 5137–5141, 2000.
- [4] M. S. Weaver *et al.*, "Organic light-emitting diodes (LEDs) based on Langmuir-Blodgett containing rare-earth complexes films," *Synth. Met.*, vol. 76, pp. 91–93, 1996.
- [5] Q. Lin, C. Y. Shi, Y. J. Liang, Y. X. Zheng, S. B. Wang, and H. J. Zhang, "Green electroluminescence generated from the thin film based on a soluble lanthanide complex," *Synth. Met.*, vol. 114, pp. 373–375, 2000.
- [6] B. Yan and B. Xu, "Spectroscopic study on the photophysical properties of novel lanthanide complexes with long chain mono-L phthalate (L = hexadecyl, octadecyl and eicosyl)," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 269–275, 2005.

### Отрицательный фотохромизм дифильного спиропирана в монослоях Ленгмюра

Коряко Н.Е.<sup>1,2</sup>, Любимов А.В.<sup>3</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>3</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4 <sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9 <sup>3</sup> ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

#### Аннотация

В работе представлены результаты исследования фотохромных свойств 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида (SP2) в монослоях Ленгмюра Установлено, что спиропиран сохраняет отрицательный фотохромизм при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние..

#### Annotation

The results of a study of photochromic properties of 1',3'-dihydro-3',3'-dimethyl-6nitro-1'-octadecyl-[1-benzopyran-2,2'-indole]-8-methyl pyridinium chloride (SP2) in Langmuir monolayers are presented. It is found out that spiropyrane retain its negative photochromism upon transition from solutions to a two-dimensional condensed state.

Значительный интерес к изучению фотохромных свойств спиросоединений обусловлен широкими перспективами их использования в молекулярной электронике[1], сенсорике[2], фотодинамических материалах[3] и т.д. Большинство фотохромов обладают положительной (прямой) фотореакцией, то есть под действием УФ света обратимо переходят в окрашенную форму, что сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в видимой области. Меньше внимания уделяется синтезу и исследованию свойств оптически активных молекул с отрицательным фотохромизмом, заключающемся в обратимом фотоиндуцированном исчезновении или изменении их окраски[4]. Интерес к таким системам обусловлен возрастающими потребностями в создании новых оптически активных регистрирующих сред[5], маскировочной одежды и покрытий[6], автоматически меняющих окраску в зависимости от интенсивности солнечного излучения, фотоуправляемых театральных декораций[7] и т.п. Кроме того, одним из перспективных направлений применения отрицательных фотохромов является создание на их основе оптически регулируемых сенсорных систем для определения катионов тяжелых и переходных металлов[8]. Однако, в связи с определенными трудностями, возникающими при синтезе таких систем, их количество невелико, а свойства до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных и хемосенсорных свойств 1',3'-дигидро3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида (SP2) на границе раздела воздух/вода.

По известной методике[9] синтезирован дифильный 1',3'-дигидро-3',3'диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорид (SP2) и исследованы его спектральные и хемосенсорные свойства на границе раздела воздух/вода. Химическая формула SP2 и его обратимый переход при облучении видимым светом с длиной волны 532 нм из окрашенной мероцианиновой формы в бесцветную спироформу представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Химическая формула и фотохромные преобразования SP2.

При облучении раствора спиропирана в хлороформе видимым светом (λ=532 нм) в электронном спектре исчезает полоса поглощения в области 555 нм, характерная для мероцианиновой формы этого соединения (рис.2).



Рис. 2. Спектр поглощения 1\*10<sup>-4</sup>М раствора SP2 в хлороформе (1) без облучения светом и (2) при облучении видимым светом с длиной волны 532 нм.

Для определения перспектив использования отрицательного дифильного спиропирана в тонкопленочных устройствах, создаваемых методом монослоев Ленгмюра, была изучена способность SP2 растекаться по поверхности водной субфазы и формировать истинные монослои с одновременным сохранением фотохромных свойств. На рис. 1а представлены изотермы сжатия монослоев отрицательного спиропирана, находящегося в открытой мероцианиновой форме (изотерма 1) и в закрытой спироформе (изотерма 2), образованной под действием видимого облучения ( $\lambda$ =532 нм).



Рис. 3. а) изотермы сжатия спиропирана SP2 в темноте (1) и при видимом свете (2). б) Спектры поглощения монослоев чистого SP2 в темноте при давлениях 1 мH/м (1) и 40 мH/м (2).

Анализ изотерм сжатия показывает, что площадь, занимаемая одной молекулой облученного SP2, на 10 A2 больше площади, приходящейся на молекулу необлученного фотохрома. Данный факт может быть обусловлен тем, что при воздействии светом на систему хроменовая часть молекулы поворачивается вокруг связи С=С и пиридиновый заместитель переходит в одну плоскость с индолиновой частью, в результате чего площадь молекулы на поверхности воды увеличивается. Полученные данные хорошо согласуются с расчетами, проведенными в программе HyperChem для стандартных углов и длин связей. Запись спектров поглощения монослоев SP2 на водной субфазе с помощью оптоволоконной спектрофотометрии показала, что облучение соединения видимым светом (λ=532 нм) приводит к снижению интенсивности поглощения мероцианина. При снятии световой нагрузки спектр поглощения открытой формы восстанавливается. Подобное поведение подтверждает предположения о переходе монослоя спиропирана в закрытую форму при облучении, сделанные на основе анализа изотерм сжатия, и свидетельствует о 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопирансохранении 2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида своих фотохромных свойств при переходе из растворенного в планарное упорядоченное состояние. Такие эффекты впервые обнаружены в монослоях отрицательных фотохромов и указывают на потенциальную возможность управления структурой и свойствами планарных систем на основе соединений данного класса с помощью световых воздействий.

- G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 5, pp. 1741–1754, May 2000.
- [2] M. I. Zakharova, V. Pimienta, V. I. Minkin, A. V. Metelitsa, and J. C. Micheau, "Thermodynamic and kinetic analysis of metal ion complexation by photochromic spiropyrans," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 58, no. 7, pp. 1329–1337, 2009.
- [3] R. Klajn, "Spiropyran-based dynamic materials.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 148–84, 2014.
- [4] В. Т. М. Барачевский В.А., "СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ФОТОХРОМИЗМА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ СПИРОПИРАНОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ," Оптика и спектроскопия, vol. 123, no. 3, pp. 377–383, 2017.
- [5] T. M. Valova, V. A. Barachevsky, A. A. Khuzin, and A. R. Tuktarov, "Negative Photochromism of Solutions of Functionalized Spiropyrans in a Water – Acetonitrile Mixture," vol. 89, no. 9, pp. 1783–1786, 2019.
- [6] V. A. Barachevsky, "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Advances in photonics of organic photochromism," vol. 354, pp. 61–69, 2018.
- [7] S. Aiken, R. J. L. Edgar, C. D. Gabbutt, B. M. Heron, and P. A. Hobson,
  "Dyes and Pigments Negatively photochromic organic compounds: Exploring the dark side," *Dye. Pigment.*, vol. 149, pp. 92–121, 2018.
- [8] A. V Chernyshev *et al.*, "Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Ion-depended photochromism of oxadiazole containing spiropyrans," vol. 378, no. April, pp. 201–210, 2019.
- [9] I. Gruda and R. M. Leblanc, "Synthesis of some long-chain spiropyranindolines'," *Can. J. Chem.*, pp. 1–5, 1976.

# РЕАЛИЗАЦИЯ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ И В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА<sup>1</sup>

Куцыбала Д.С.<sup>а</sup>, Шокуров А.В.<sup>а</sup>, Мартынов А.Г.<sup>а</sup>, Арсланов В.В.<sup>а</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>а,6</sup>, Селектор С.Л.<sup>а</sup>

<sup>а)</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru; <sup>б)</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31

#### Аннотация

Спектральные данные, полученные для монослоев Ленгмюра и ультратонких пленок замещенных бис-фталоцианинатов европия служат дополнительным доказательством реализации редокс-изомерных превращений в таких системах.

#### Abstract

The spectral data obtained for Langmuir monolayers and ultrathin films of the substituted europium bis-phthalocyaninates provide additional evidence of the realization of redox-isomeric transformations in such systems.

Комплексы фталоцианинатов лантанидов вызывают интерес исследователей способностью сочетать в себе высокую устойчивость и интенсивность окраски с электронной мультистабильностью плоских ароматических  $\pi$ -систем. Это сочетание и определяет их применение в различных современных технологиях и средствах хранения информации [1-2].



Рис. 1 – Бис-тетра-15-краун-5фталоцианинат европия Целью данной работы является сравнительное изучение реализации редоксизомерных превращений в монослоях Ленгмюра бис-тетра-15-краун-5фталоцианината европия Eu[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub> (Рис. 1) и его окта-бутокси-замещённого аналога.

Монослой формируется путем нанесения растворов этих соединений в хлороформе на поверхность раздела воздухвода. Для обоих комплексов формирование монослоя сопровождается значительными изменениями спектров поглощения, которые могут быть интерпретированы как внутримолекулярный перенос электрона с

фталоцианинового лиганда на 4f-орбиталь катиона металлоцентра, как и в

 $<sup>^{1}</sup>$  Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-20187-мол\_ $a_{}$ вед.

описанном ранее случае с аналогичным комплексом церия [3,4]. Такой процесс в рассматриваемых системах должен сопровождаться переходом металлоцентра комплекса из трёхвалентного состояния в двухвалентное ( $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ ). Кроме того, для обоих соединений были зарегистрированы обратимые спектральные изменения при многократном сжатии и расширении монослоев сформированных подобным способом. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется фталоцианиновым окружением, ориентацией молекул комплекса на водной субфазе и её изменением при двумерном сжатии.



Рис. 2 - Электронные спектры поглощения ПЛБ Eu[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub> полученные (1) сразу после переноса монослоя на кварц, (2) после 96 часов экспозиции.

Для изучения стабильности редокс-изомерных состояний методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) были получены пленки на поверхности кварцевых пластинок.

Спектр исходной пленки комплекса Eu[(15C5)<sub>4</sub>Pc]<sub>2</sub>, перенесённой из монослоя, содержащего металлоцентр В двухвалентном состоянии, практически совпадает с формой спектра монослояпрекурсора (Рис. 2) и, следовательно, мы можем предположить, что такая плёнка содержит двухвалентный ион европия. Однако, спустя 96 часов экспозиции образца спектр ис-

следуемой пленки возвращается к форме, соответствующей трехвалентному состоянию иона европия.

В то же время, пленка бутокси-замещенного бис-фталоцианината европия, так же полученная методом ЛБ из монослоя комплекса, содержащего металлоцентр предположительно в двухвалентном состоянии, около трех недель сохраняет исходную форму спектра, а, следовательно, и валентное состояние металлоцентра. Релаксация пленки бутокси-замещенного комплекса происходит только спустя четыре недели - её спектр приобретает форму, соответствующую трехвалентному состоянию металлоцентра.

Зарегистрированные спектральные изменения при старении ПЛБ могут служить дополнительным доказательством реализации редокс-изомерных превращений в таких системах, так как в отсутствии восстановительных агентов восстановление фталоцианинового лиганда может происходить только за счёт переноса электрона с металлоцентра. Кроме того, показано, что повышение донорности периферийных заместителей приводит к повышению

стабильности редокс-изомерного состояния с двухвалентным металлоцентром.

# Литература

- E. Evangelio, M.-L. Bonnet, M. Cabañas, M. Nakano, J.-P. Sutter, A. Dei, V. Robert, D. Ruiz-Molina // Chemistry 2010. v. 16, № 22, P. 6666–6677.
- G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont // Inorg. Chem. 2001. V. 40, № 10, P. 2434–2436.
- Selector S.L., Arslanov V. V., Gorbunova Y.G., Raitman O.A., Sheinina L.S., Birin K.P., Tsivadze A.Y. Redox-controlled multistability of double-decker cerium tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate ultrathin films // J. Porphyr. Phthalocyanines. World Scientific Publishing Company, 2008. Vol. 12, № 11. P. 1154–1162.
- Sofia L. Selector, Aleksander V. Shokurov, Vladimir V. Arslanov, Yulia G. Gorbunova, Kirill P. Birin, Oleg A. Raitman, Fabien Morote, Touria Cohen-Bouhacina, Christine Grauby-Heywang, Aslan Yu. Tsivadze / Orientation-Induced Redox Isomerism in Planar Supramolecular Systems // J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (8), P. 4250–4258.

УДК 66.065.5; 577.15; 53.086

# АСМ исследование роли Туг- и His-фрагментов супрамолекулярных структур в механизмах действия ферментов<sup>1</sup>

Л.И. Матиенко, В.И. Бинюков, Е.М. Миль, А.А. Албантова, А.В. Лобанов

ФГБУН ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4, Россия

## mila.matienko@yandex.ru

Метод ACM был использован для исследования возможности формирования супрамолекулярных структур на основе Ni(Fe)ARD модельных систем и на основе систем, моделирующих активный центр ферментов семейства P450, за счет межмолекулярных H-связей. Обсуждается роль Ni(Fe)наноструктур и Tyr- и His- фрагментов в механизме функционирования ферментов.

**Ключевые слова:** ACM метод, межмолекулярные H-связи, супрамолекулярные структуры, гомогенный катализ, гетеролигандные комплексы никеля и железа, модели ферментов.

The AFM method was used to study the possibility of forming supramolecular structures based on Ni (Fe) ARD model systems and based on the systems modeling the active center of enzymes of the P450 family due to intermolecular H bonds. The role of Ni(Fe) nanostructures and Tyr- and His-fragments in the mechanism of functioning of Ni (Fe) enzymes is discussed.

**Key words:** AFM method, intermolecular H-bonds, supramolecular structures, homogeneous catalysis, nickel and iron heteroligand complexes, models of enzymes.

Механизм катализа часто включает образование супрамолекулярных структур за счет водородных связей в процессе каталитической реакции. [1]. АСМ широко используемый метод для характеристики различных свойств биологических, органических и неорганических материалов, связанных с поверхностью. Нами предложен новый подход к изучению методом АСМ супрамолекулярных комплексов и возможной роли водородных связей при образовании наноструктур металлокомплексов, гетеролигандных комплексов никеля и железа, являющихся не только катализаторами окисления, но и моде-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РАН 14П (Номер НИОКТР: АААА-А17-117121920169-0)

лирующих активные центры ферментов. Образование этих структур происходит за счет нековалентных межмолекулярных взаимодействий, и в определенной степени отражает строение комплексов, участвующих в механизмах гомогенного и ферментативного катализа. [2]. Ациредуктон Диоксигеназы Ni(Fe)ARD являются ферментами, участвующими в пути рециркуляции метионина (MSP), универсальном пути превращения серосодержащих метаболитов в метионин. Ni(Fe)ARD Диоксигеназы представляют необычный случай катализа, так как в зависимости от природы иона металла в активном месте фермента различаются по механизму действия в отношении общих субстратов (1,2-дигидрокси-3-оксо-5 (метилтио) пент-1-ен (Ациредуктон) и молекулярный кислород) [3].

FeARD катализирует предпоследний шаг в метаболическом пути окисления (O<sub>2</sub>) Ациредуктона в формиат и кето-кислотный предшественник метионина 2-кето-4-(тиометил) бутират.





Путь реакции, катализируемой NiARD, не приводит к образованию метионина, но в результате этой реакции образуется СО, являющийся нейротрансмиттером, который идентифирован в качестве антиапоптозной молекулы у млекопитающих. Мы предположили, что различная активность

Ni(Fe)ARD по отношению к общим субстратам в цикле MSP объясняется, в качестве одной из причин, самоорганизацией катализаторов в различные супрамолекулярные структуры за счет межмолекулярных Н-связей. Образование многомерных форм может быть одним из возможных способов регулирования активности двух ферментов Ni(Fe)ARD в цикле MSP. Так, с формированием стабильных структур, подобных структурам, наблюдаемым нами на основе модельных комплексов Ni<sub>2</sub>(acac)(OAc)<sub>3</sub>·NMP·2H<sub>2</sub>O (NMP-N-метил-2-пирролидон) (за счет Н-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий) [2], может быть связано снижение активности NiARD в цикле MSP. Мы также впервые высказали предположение, что в механизме функционирования Ni(Fe)ARD, необходимо учитывать роль второй координационной сферы, включающей Туг-фрагмент, который способен затормозить действие NiARD, как, например, предполагалось участие Туг-фрагмента в снижении активности Homoprotocatechuate 2,3-Dioxygenase [4]. Ранее нами было установлено, что в ходе реакции окисления этилбензола молекулярным  $O_2$ , катализируемой трехкомпонентными системами {Ni(acac)<sub>2</sub>+L<sup>2</sup>+PhOH}, формирующиеся реакции начальных стадиях комплексы на

Ni(acac)<sub>2</sub>·L<sup>2</sup>·PhOH устойчивы. При этом лиганд acac<sup>-</sup> не подвергается окислительной трансформации молекулярным кислородом, как это происходит в случае бинарных комплексов Ni(acac)<sub>2</sub>·L<sup>2</sup> [5]. Механизм трансформации комплексов Ni(acac)<sub>2</sub>·L<sup>2</sup>, являющихся первичной моделью NiARD, под влиянием молекулярного O<sub>2</sub>, происходит по механизму, аналогичному действию NiARD. T.e. в результате региоселективного присоединения O<sub>2</sub> к лиганду асас<sup>-</sup> с образованием ацетат-иона (OAc<sup>-</sup>), ацетальдегида и CO происходит формирование гетеролигандных комплексов Ni<sub>2</sub>(acac)(OAc)<sub>3</sub>·NMP·2H<sub>2</sub>O [1]. Образование стабильных супрамолекулярных структур (за счет H-связей и, возможно, других нековалентных взаимодействий) на основе модельных комплексов, Ni(acac)<sub>2</sub>·L<sup>2</sup>·L<sup>3</sup> (L<sup>2</sup>=NMP, HMPA, His; L<sup>3</sup> = PhOH, Tyr), включающих также аминокислоты L-Гистидин (L<sup>2</sup>=His) и L-Тирозин (L<sup>3</sup>=Tyr) (Puc. 1,а), свидетельствовало в пользу предполагаемой роли Tyr-фрагмента в качестве регуляторного фактора, снижающего активность NiARD [4].

В случае катализа FeARD самоорганизация комплексов железа при участии Туг-фрагмента в структуры, напоминающие форму микро трубочки тубулина (как, например, это происходит в случае модельных  $Fe^{III}_{x}(acac)_{y}18C6_{m}(H_{2}O)_{n}$ ) комплексов [2] (Рис. 1б,в), может благоприятствовать реакциям, приводящим к образованию метионина [3].



Рис.1. Трехмерный имидж наноструктур на основе {Ni(acac)<sub>2</sub>+His+Tyr} (a) и  $Fe_{x}^{III}(acac)_{y}18C6_{m}(H_{2}O)_{n}$  (б). Структура клеточных микротрубочек (в).

Мы впервые показали возможность самоорганизации в тубулин подобные структуры за счет H-связей комплексов  $\text{Fe}^{III}_{x}(\text{acac})_{y}(\text{His})_{m}(\text{Tyr})_{n}(\text{H}_{2}\text{O})_{p}$ (Рис.2), моделирующих активный центр FeARD (Схема 1). Комплексы никеля подобных структур не образуют. Мы также установили, что в отличие от структур на основе Ni-тройных комплексов, наноструктуры, на основе Feтройных систем, менее стабильны. Вполне возможно, что в случае образования тройных комплексов  $\text{Fe}^{III}_{x}(\text{acac})_{y}(\text{His})_{m}(\text{Tyr})_{n}(\text{H}_{2}\text{O})_{p}$  Туг-фрагмент не приводит к снижению активности фермента. Напротив, внешнесферная координация Туг-фрагмента может способствовать образованию тубулин подобных структур и активации O<sub>2</sub> (за счет H-связей). Формирование структур на основе  $\text{Fe}^{III}_{x}(\text{acac})_{y}(\text{His})_{m}(\text{Tyr})_{n}(\text{H}_{2}\text{O})_{p}$ , аналогичных трубочкам тубулина, – может облегчить региоселективное присоединение активированного кислорода к Ациредуктон лиганду и последующие реакции, ведущие к образованию метионина.



а



б

Рис. 2. Двух- (а) и трехмерный (б) имидж наноструктур на основе тройных комплексов  $Fe_{x}^{III}(acac)_{y}(His)_{m}(Tyr)_{n}(H_{2}O)$ 

Н-связывание в случае порфиринов это тип связи, который обычно наблюдается в природе. Одним из наиболее простых искусственных типов самоорганизующихся супрамолекулярных порфириновых систем является образование димера на основе функциональной группы карбоновой кислоты [6]. Основываясь на литературных данных о регуляторной роли Туг-фрагмента в функционировании ферментов (гемовых белков) семейства Р450 [7], можно было ожидать формирование наноструктур на модифицированной кремниевой поверхности за счет H-связей на основе модельных тройных систем, включающих Туг-фрагмент. Мы действительно наблюдали самоорганизацию модельных систем {Hem+Tyr+His} (Hem=Гемин, Tyr=L-Тирозин, His=L-Гистидин) в стабильные наноструктуры (Рис 3) (новые неопубликованные данные, 2019 г.). Интересно, что самоорганизация двойных систем {Hem+Tyr} и {Hem+His} на модифицированной кремниевой поверхности не наблюдается.



Рис. 3. Двумерный и трехмерный имидж наноструктур на основе тройных систем {Hem+Tyr+His} (Hem=Гемин, Tyr=L-Тирозин, His=L-Гистидин).

Полученные данные ACM на основе комплексов никеля и железа, моделирующих активные центры ферментов, могут приблизить нас к пониманию механизмов действия ферментов, в частности, роли Туг- и His-фрагментов в синтезе метионина и CO (Ni(Fe)ARD), а также роли Туг- и His-фрагментов в функционировании ферментов семейства Р450.

## Литература

- 1. Matienko Ludmila I., Mosolova Larisa A., Zaikov Gennady E. (2010). Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation. New Perspectives, New York: Nova Science Publ. Inc., USA, 158 P.
- 2. *Matienko Ludmila I., Binyukov Vladimir I., Mosolova Larisa A., Mil Elena M., Zaikov Gennady E.* (2014). Some Supramolecular Nanostructures based on Catalytic Active Nickel and Iron Heteroligand Complexes. Functional Models of Fe(Ni) Dioxygenases, *Chem. & Chem. Tech.*, 8 (3), 339-348.
- 3. Deshpande Aditi R., Pochapsky Thomas C., and Ringe Dagmar. (2017). The Metal Drives the Chemistry: Dual Functions of Acireductone Dioxygenase. *Chem. Rev.* 117(15), 10474–10501.
- 4. Matienko L.I., Binyukov V.I., Mosolova L.A., *et al.* (2017). Triple Systems, based on Ni(acac)<sub>2</sub>, Introduced ligands-modifiers HMPA, N-metyl-2-pirrolidone, PhOH or L-Tyrosine, as effective catalysts in Selective Ethyl benzene Oxidation with Dioxygen, and as models of Ni-ARD Dioxygenase. *Oxid. Commun*, 40(2), 569-579.
- 5. Matienko L.I., Mosolova L.A. (2014). Mechanism of selective catalysis with triple system {bis(acetylacetonate)Ni(II)+metalloligand+phenol} in ethylbenzene oxidation with dioxygen. Role of H-bonding interactions. *Oxid. Commun*, 37(1), 20-31.
- 6. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Yu., *et al.* (2009). Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chem. Rev.*, 109(5), 1659-1713.
- 7. Basom E.J., Bryce A.M., Thielges M.C. (2017). Conformational Heterogeneity and the Affinity of Substrate Molecular Recognition by Cytochrome P450cam, *Biochemistry*, 56(25), 3248-3256.

## Синтез и супрамолекулярная организация тиакаликскраунов

<u>А.Т.Якупов<sup>а</sup>,</u> Е.А.Иванова<sup>b</sup>, А.А.Муравьев<sup>с</sup>, С.Е.Соловьева<sup>а,с</sup>, И.С.Антипин<sup>а,с</sup>

<sup>а)</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, 420088, ул. Арбузова 8, Россия. <sup>b)</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, 420111, ул. Кремлевская, 18, Россия. <sup>c)</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира 19, Россия.

Предложен и реализован подход к новому типу молекулярных нанотрубок на основе бис-тиакаликс[4]арена с этиленсульфидными мостиками в стереоизомерной форме конус, селективных к ионам серебра в условиях жидкофазной экстракции.

An approach to a new type of molecular nanotubes based on bis-thiacalix [4] arene with ethylene sulfide bridges in stereoisomeric cone shape, selective for silver ions under liquid-phase extraction, was proposed and implemented.

В последние десятилетия большое внимание в создании ионофоров уделяется производным на каликсареновой платформе, известной своей доступностью и удобством модификации [1–3]. Выбор данных макроциклов в качестве платформы для дизайна селективных рецепторов также обуславливается возможностью предорганизации нескольких связывающих центров вокруг определенного субстрата, обеспечивая, таким образом, макроциклический эффект [4]. Так, каликскраун-эфиры избирательно связывают катионы щелочных металлов [5,6], а введение азот-содержащих рецепторных фрагментов на нижний обод макроцикла позволяет добиться селективности связывания переходных d-элементов [7].

Ранее бискаликс[4]арены были использованы для создания синтетических ионных каналов с высокой избирательностью связывания ионов калия за счёт их инкапсуляции [8]. Однако на данный момент отсутствуют сведения о синтезе и связывающей способности бискаликсаренов с тиоэфирными фрагментами в спейсере. В то же время, хорошо известна способность тиакраунэфиров на каликсареновой платформе координировать мягкие катионы металлов [9, 10]. Поскольку ионы, как правило, координируются экзоциклически по атомам серы в каликстиакраунэфирах [11], то возникает вопрос о со-

хранении селективности распознавания данных ионов трубчатыми структурами бискаликсаренов с тиоэфирными группами.

В данной работе представлен синтез тиакаликсареновой нанотрубки 2 (Схема 1) в стереоизомерной форме конус, содержащей в мостиковом положении этиленсульфидные группы, а также оценена ее комплексообразуюшая способность. Длина нанотрубки 2 по расчётам методом MM+ составляет порядка 2,5 нм.

Для получения бистиакаликс[4]арена 2 было предложено итероселективное замещение двух ОН групп нижнего обода тиакаликс[4]арена 1 3,6-ди-тиа-1,8октандиолом по реакции Мицунобу в системе трифенилфосфина (ТФФ) и диэтилазодикарбоксилата (ДЭАД), которая успешно используется для модификации нижнего обода тиакаликсаренов бифункциональными реагентами [12]. Следует отметить, что при реакции тиакаликс[4]арена с бифункциональными электрофилами конкурируют процессы внутримолекулярной [1+1]-макроциклизации и межмолекулярной [2+2]-макроциклизации, соотношение продуктов которых зависит от линей- ных размеров бисэлектрофилов.



#### Схема 1

Рисунок 1

Пространственная структура полученных соединении была охарактеризована с помощью 1D/2D ЯМР-спектроскопии в растворе и рентгеновской дифракции в твердой фазе, а состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

Комплексообразующая способность бистиакаликс[4]арена 2 по отношению к ионам металлов была исследована в условиях жидкофазной экстракции по пикратной методике. Степень экстракции (%Е) вычисляли по соотношению  $\%E = [(A0 - Ai)/A0] \cdot 100$ . Ошибка метода – 5%.

## Литература

- 1. Calixarenes and Beyond (Eds.: P. Neri, J. L. Sessler, M.X. Wang). New York: Springer. 2016. 1062 P.
- 2. Kumar R., Lee Y. O., Bhalla V., et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4824–4870.
- Konovalov A. I., Antipin I. S., Burilov V. A. etal. // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. P. 157–371.

- 4. Solovieva S. E., Burilov V. A., Antipin I. S. // Macrohe- terocycles. 2017. V. 10. P. 134–146.
- 5. Rambo B. M., Kim S. K., Kim J. S. et al. // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 716– 722.
- 6. Solovieva S., Muravev A., Zakirzyanov R. et al. // Mac- roheterocycles. 2012. V. 5. P. 17–22.
- Kumar M., Bhalla V., Dhir A., Babu J. N. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 10 116–10 121.
- Schmitt P., Beer P. D., Drew M. G.B., Sheen P.D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 1840–1842.
- 9. Lee J. Y., Lee S. Y., Seo J. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 6221–6223.
- 10. Kim J.-Y., Park I.-H., Lee J. Y. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 10 176–10 182.
- 11. Park I.-H., Kim J.-Y., Kim K., Lee S. S. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 6012–6023.
- 12. Muravev A., Galieva F., Bazanova O. et al. // Supramol. Chem. 2016. V. 28. P. 589–600.

# Исследование фотодеградации модельного липидного бислоя, содержащего фотосенсибилизатор, методом спектроскопии электрохимического импеданса

Д.Н. Новак<sup>1,2</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, М.А. Грин<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>,

Ch. Grauby-Heywang<sup>3</sup>, T. Cohen-Bouhacina<sup>3</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: pcss\_lab@mail.ru <sup>2</sup> Российский технологический университет. ИТХТ имени М. В. Ломоно-

сова, 119571, Москва, просп. Вернадского 86

<sup>3</sup> Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5798, Talence Cedex, 33405 France

Аннотация

Работа посвящена оценке возможности использования метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) для изучения механизмов фотодеструкции биологических мембран в присутствии фотосенсибилизаторов (ФС). Установлено, что фотовозбуждение ФС DP5 или NBP-cat в составе модельных липидных мембран приводит к существенным изменениям поверхностных свойств образца, что может быть зарегистрировано методом СЭИ.

Abstract

The work is devoted to the estimation of the possibility of using the surface plasmon resonance spectroscopy method for studying the mechanisms of photodestruction of biological membranes in the presence of photosensitizers (PS). It is established that photoexcitation of PS DP5 or NBP-cat in the model lipid membrane leads to significant changes in the surface properties of the sample, which can be detected by the SPR method.



Рис. 1. Структурные формулы (а) липида РОРС и (б) ФС DP5 и Cat.

Ha сегодняшний день борьба c онкологическими заболеваниями является одной из важнейших междисциплинарных проблем, мобилизующих усилия специалистов в целом ряде областей медицины, химии и биотехнологии. В настоящее время фосфолипидные бислои активно используются ведущими исследователями в этой и смежных областях в качестве простых моделей биологических мембран.

В частности, липидные

бислои на твердых подложках находят все более широкое применение для исследования процесса фоторазрушения клеточных мембран под действием синглетного кислорода, генерируемого фотосенсибилизаторами [1-3].

Целью данной работы являлась оценка возможности использования метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) для изучения механизмов фотодеструкции биологических мембран в присутствии фотосенсибилизаторов (ФС). Данный метод является удобным инструментом неразрушающего анализа свойств ультратонких плёнок на поверхности проводящих материалов. В частности, плотность, пористость, сплошность липидной мембраны могут быть оценены на основе анализа значений электрических параметров модельных ячеек, которые могут быть получены с помощью СЭИ. В качестве таких параметров наиболее удобно использовать сопротивление переноса заряда от электрода к электролиту через липидную мембрану и емкость двойного электрического слоя на её поверхности.

В качестве компонентов модели были выбраны фосфолипид 2-олеоилпальмитоил-фосфотидилхолин (РОРС, Рис. 1, а) и два фотосенсибилизатора: метиловый эфир производного дипропокси-бактерио-пурпуринимида и его катионное производное (DP5 и NBP-cat соответственно Рис. 1, б). Выбор фосфолипида РОРС основывался на доступности и широкой распространённости POPC в живой природе. А ФС DP5 и NBP-саt были выбраны благодаря продемонстрированной им высокой эффективности фотодинамического дей-Модельные монослои липидов, получали методом Ленгмюраствия. Блоджетт. При исследовании фотодеградации бислой, не содержащий ФС, выступал в качестве контрольного образца. Для проведения измерений методом СЭИ, согласно общепринятой методологии, подготовленные монослои исследуемых мембран были перенесены на ІТО электроды и помещены в эквимолярный раствор смеси гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III) калия, которая использовалась в качестве внешней редокс-пары. В такой смеси реализуется устойчивый обратимый редокс-процесс, удобный для оценки электрохимической активности поверхности электрода, покрытого модельной липидной мембраной.

Для систем POPC+DP5 и POPC+NBP-cat в мольном соотношении 10 : 1 были получены спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц, показанные на Рис. 2 в виде диаграмм Найквиста. Численный подбор электрических параметров модельной ячейки, для которой частотные зависимости полного сопротивления совпадают с зависимостями, зарегистрированными экспериментально, производилось по классической эквивалентной схеме Рэндлса (вставка Рис. 2, а). Полученные значения приведены в Таблицах 1 и 2.



Рис. 2. Диаграммы Найквиста, полученные для монослоев (а) POPC:NBP-cat 1:10 и (б) POPC:DP5 1:10 на поверхности ITO электродов (1) до и (2,3) после облучения ИК светом в течение (2) 10 и (3) 30 минут. На вставке к рисунку (а) – эквивалентная схема Рэндлса, использованная для интерпретации экспериментальных данных спектроскопии электрохимического импеданса.

Таблица 1. Номиналы элементов эквивалентной схемы Рэндлса, полученные после математической обработки экспериментальных данных СЭИ для модельной мембраны на основе POPC, содержащей NBP-cat в мольном соотношении 10:1

Экспозиция, мин	R <sub>S</sub> , Ом	C <sub>dl</sub> , мкФ	R <sub>ct</sub> , Ом	Z <sub>w</sub> , Ом с <sup>-0,5</sup>
0	4.0	42	31	10.2
10	3.5	76	22	10.2
30	3.6	95	15	10.3

Таблица 2. Номиналы элементов эквивалентной схемы Рэндлса, полученные после математической обработки экспериментальных данных СЭИ для модельной мембраны на основе РОРС, содержащей DP5 в мольном соотношении 10:1

Экспозиция, мин	R <sub>S</sub> , Ом	C <sub>dl</sub> , мкФ	R <sub>ct</sub> , Ом	Z <sub>W</sub> , Ом с <sup>-0,5</sup>
0	5.8	51	31	12.2
10	2.9	59	28	12.1
30	3.2	72	17	11.9

Из полученных значений сопротивления электролита  $R_s$  и значения сопротивления элемента Варбурга  $Z_w$  видно, что несмотря на наличие липидного слоя на поверхности электродов, диффузия электролита к электропроводящей подложке относительно незатруднена. По-видимому, это связано с тем, что в данных условиях (комнатная температура, водный электролит) РОРС существует в жидко-расширенном фазовом состоянии. При этом, величина сопротивления переноса заряда R<sub>ct</sub> для обеих систем (около 31 Ом/см<sup>2</sup> до облучения) свидетельствует о наличии на поверхности электрода значимого непроводящего слоя. После облучения ИК светом в течение десяти минут, это значение изменяется в обоих случаях. Уменьшение этого параметра может свидетельствовать о нарушении целостности (сплошности) мембраны, образовании пор, и «рыхлых» участков, что приводит к увеличению площади доступной поверхности электрода, и следственно, снижению сопротивления переноса заряда. Такие представления хорошо согласуются с описанными нами ранее результатами исследования фотодеградации мо-дельных липидных мембран методами краевых углов смачивания и атомносиловой микроскопии [4].

Сравнение кинетики такого снижения для двух исследуемых систем показывает, что для мембраны, содержащей NBP-саt на начальной стадии облучения процессы фоторазрушения происходят значительно быстрее, чем при использовании в качестве фотосенсибилизатора DP5: за первые 10 минут облучения R<sub>ct</sub> уменьшается на 30% в случае первого ФС и только на 10% в случае второго. Дальнейшее облучение в обеих системах приводит к ещё большему снижению данной величины – она уменьшается примерно вдвое относительно начального значения. Описанная кинетика хорошо согласуется с кинетикой изменения краевого угла смачивания и подтверждает более высокую фотосенсибилизирующую способность катионного ФС по сравнению с DP5.

Другой электрофизический параметр, получаемый при обработке результатов измерений методом СЭИ, который можно использовать для характеризации процесса фотодеградации - это ёмкость двойного электрического слоя на поверхности электрода  $C_{dl}$ . Интерпретация полученных экспериментальных данных для исследуемых систем показала, что значение данного параметра в обоих случаях растет с ростом времени экспозиции образцов при облучении ИК светом. Этот факт объясняется увеличением площади эффективной поверхности мембраны в процессе фотодеградации: образование пор, дефектов и «рыхлых» участков приводит к увеличению удельной площади поверхности плёнки, что и приводит к увеличению ёмкости двойного электрического слоя. Причем, в случае ФС DP5 степень изменения этого значения на начальной стадии облучения (первые 10 минут) также существенно меньше, чем для системы с ФС NBP-cat, что хорошо согласуется с кинетикой изменения краевого угла смачивания [4] и сопротивления  $R_{ct}$  в данной системе.

Таким образом, проведённые исследования продемонстрировали высокую эффективность применения метода СЭИ для изучения процессов фотодеградации модельных липидных мембран и позволили провести сравнительную оценку двух различных ФС. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-53-150013\_НЦНИ\_а.

- 1. Cordeiro, R. M., Miotto, R., Baptista, M. S., J.Phys.Chem.B 2012, vol. 116, 14618–27.
- 2. Bonneau, S., Morlière, P., Brault, D. Biochem. Pharmacol. 2004, vol. 68, 1443–1452.
- 3. Emilliani, C., Delmelle, M. Photochem.Photobiol. 1983, vol. 37, 487–490.
- 4. Shokurov, A. V.; Novak, D. N.; Grin, M. A.; Grauby-Heywang, C.; Cohen-Bouhacina, T.; Zaytseva, A. V.; Arslanov, V. V.; Selektor, S. L. Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces 2018, vol. 54, no. 1, 19–26.

## ПРИРОДНЫЕ ФЛЮИДЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

<sup>1</sup><u>Прокофьев В.Ю.</u>, <sup>2</sup>Banks D.A., <sup>1</sup>Лобанов К.В., <sup>3</sup>Селектор С.Л., <sup>4</sup>Миличко В.А., <sup>5</sup>Luders V., <sup>1</sup>Акинфиев Н.Н., <sup>6</sup>Боровиков А.А., <sup>1</sup>Чичеров М.В.

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений (ИГЕМ) РАН, Москва, Россия, vpr@igem.ru

<sup>2</sup> University of Leeds, Лидс, Великобритания

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии (ИФХЭ) РАН, Москва, Россия <sup>4</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> GFZ German Research Centre for Geosciences

<sup>6</sup> Институт минералогии и петрографии (ИМП) СО РАН, Новосибирск, Рос-

сия

#### Аннотация

При бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубине 9.5-11.0 км, впервые были обнаружены природные флюиды с экстремально высокими концентрациями золота. С помощью ряда физико-химических методов доказано, что золото присутствует во флюидных включениях в виде наночастиц.

#### Abstract

During the drilling of the Kola super-deep borehole at a depth of 9.5-11.0 km natural fluids with extremely high gold concentrations were first discovered. Using a number of physicochemical methods, it was proved that gold is present in fluid inclusions in the form of nanoparticles.

Исследование посвящено изучению состава природных флюидов, формировавших золотую минерализацию на Кольском полуострове. При изучении условий формирования золотой минерализации, обнаруженной при бурении Кольской сверхглубокой скважины на глубине 9.5-11.0 км, впервые обнаружены природные флюиды с экстремально высокими концентрациями золота.

Это самая глубинная минерализация золота, выявленная в самой глубокой на Земле буровой скважине на Земле, Кольской суперглубокой скважине (СГ-3) глубиной 12262 м, пробуренной для получения информации о породах и процессах в глубинных зонах континентальной коры Балтийского щита). Скважина была пробурена в Печенгском рудном районе России, в котором на современной поверхности имеется зеленокаменный пояс протерозойского возраста с золотой минерализацией. В керне с глубин от 9.5 до 11.0 км был обнаружен участок золотой минерализации с вертикальным размахом около 1500 м. Концентрация золота варьировала от 0.01 до 6.7 ppm (INAA). Самородное золото, содержащее до 26% Аg, было обнаружено в виде мелких чешуек (до 10 мкм) и зерен неправильной формы, расположенных в биотите, роговой обманке, плагиоклазе и кварце.

Вмещающие породы были изменены протерозойским региональным метаморфизмом амфиболитовой фации, при температурах 520-650 ° С и давлении 4-6 кбар. Зоны метаморфизма зеленосланцевой фации также были обнаружены в архейском разрезе скважины. Золотая минерализация в Печенгском районе на современной поверхности и на глубине 9.5-11.0 км пространственно связана с свекофенским метаморфизмом (1760-1700 млн. лет). Изучение глубинного строения этого района показывает, что минерализация золота на современной поверхности и на глубоком уровне сверхглубокой скважины контролируется единой системой разломов. С учетом эрозии, которая составляет около 7 км, фактическая глубина залегания золотоносного интервала скважины в протерозое соответствовала глубинам формирования 16.6-18 км для протерозоя, т. е. гидротермальная минерализации соответствует глубинам средней коры.

Флюидные включения (ФВ), обнаруженные в кварце между 9052 и 10745 м (номера образцов соответствуют их глубине), можно разделить на четыре типа: 1) газовые ФВ плотной  $CO_2$ , 2) двухфазные ФВ водно-солевых растворов, 3) трехфазные ФВ рассолов с дочерними кристаллами NaCl и 4) ФВ углекислотно-водные.

 $\Phi B V$  типа 1 - газовые с плотной CO<sub>2</sub> с T гомогенизации от +30.8 до -45.0 °C в жидкость. Т плавления CO<sub>2</sub> от -56.7 до -60.3 °C, плотность углекислоты 0.37-1.14 г/см<sup>3</sup>. Соленость 3.4-4.1 мас.% экв. NaCl (определена для  $\Phi B$  с каймой водного раствора). Состав газовой смеси, по данным Раманспектроскопии, 99.7-98.7 мол. % CO<sub>2</sub> и 1.3-0.3 мол. % N<sub>2</sub>.

ФВ *L-V* типа 2 - рассолы с Т эвтектики от -74 до -55 ° С, содержат хлориды Na и Ca, соленость их 21.6-30.2 мас.% экв. CaCl<sub>2</sub>. Т гомогенизации 137-228 ° С. В газовой фазе был обнаружен только N<sub>2</sub> низкой плотности (100 мол.%).

ФВ *L-V-S* типа 3 имеют Т растворения галита 123-381 °С и Т гомогенизации газа 137-264 °С. Низкая Т эвтектики (-64 °С) свидетельствует о наличии хлоридов Na и Ca с соленостью 25.9-45.4 мас.% экв. NaCl. В газовой фазе обнаружен только N<sub>2</sub> низкой плотности (100 мол.%).

ФВ углекислотно-водные типа 4 с Т<sub>гом</sub> 203-356 °С и соленостью 3.6-18.8 мас.% экв. NaCl. Состав газовой фазы похож на ФВ типа 1, с CO<sub>2</sub> (99.6-98.1 мол.%) и N<sub>2</sub> (1.9-0.4 мол.%).

Исследование методом LA ICP MS показало наличие высоких концентраций золота (0.7-8081 ppm, 174 анализа) во ФВ всех четырех типов во всём диапазоне глубин (9052-10745 м).

На профиле абляции для ряда ФВ в кварце видно, что появление сигнала золота во время абляции совпадает с появлением сигналов К и Na от раствора ФВ. Присутствие золота не было обнаружено во время абляции кварца вокруг ФВ типов 1-3, что указывает на то, что золото находится только внутри жидких включений. Сигнал золота не является непрерывной гладкой асим-

метричной кривой, а представляет собой серию пиков (spikey), указывающих на дисперсный характер золота.

Такой характер сигнала может указывать на присутствие золота в жидкости в виде наночастиц. Боковое освещение ФВ лазерным лучом показало интенсивное рассеяние света в ФВ L-V-S, в то время как в водных ФВ с истинными растворами лазерный луч рассеивается только на границах раздела фаз (рисунок). Это однозначно указывает на наличие во включениях дисперсных частиц, которые скорее всего являются наночастицами золота.



Рисунок. Рассеяние света раствором флюидных включений при боковом освещении лазером (а) и в проходящем свете (b); наиболее ярко светится пузырек газа (на фото b круглая темная фаза), на котором скопилось основное количество наночастиц золота. Во включениях истинных растворов рассеяние происходит только на границах раздела фаз (с, в проходящем свете d). Желтая стрелка – направление луча лазера (a, c),

Окончательное неопровержимое доказательство наличия наночастиц золота в растворе было получено при исследовании растворов ФВ на конфокальном лазерном микроскопе при получении спектров пропускания в оптическом диапазоне в разных частях ФВ. При записи спектра в растворе вблизи границы пузырька в ФВ типов 3 и 4 было обнаружено, что эти спектры имеют выраженные полосы в диапазонах 490, 510 и 530 нм. Такие полосы характерны для плазмонного поглощения наночастиц Au с примесью Ag сферической формы диаметром около 10 нм и чистого золота диаметром 20 и 40 нм [1]. Наблюдаемые иногда дополнительные длинноволновые полосы около

630 нм отнесятся к линиям поглощения агрегатов наночастиц размером 130 нм. Однотипные данные были получены для 13 ФВ, они имеют одинаковые тренды и однозначно доказывают наличие наночастиц золота в растворе ФВ. Скопление наночастиц вблизи границы раствор-газ является характерным для коллоидных систем.

Таким образом, впервые обнаружены чрезвычайно богатые золотом глубинные флюиды, содержащие золото в форме наночастиц. Возникает вопрос, какие именно процессы в природе могут вызывать образование жидкостей, содержащих наночастицы золота.

Газовые ФВ с плотной CO<sub>2</sub> (тип 1) обнаруживаются на всем интервале проявления золотой минерализации, включая образец с наибольшей глубины, где не обнаружены другие типы ФВ. Следовательно, маловероятно, что этот плотный газовый флюид мог быть образован в результате гипотетического фазового разделения водно-углекислотного флюида на углекислоту и водный флюид. По-видимому, золото нес высокотемпературный газовый флюид, состоящий в основном из углекислого газа, который поднимался из глубины. Плотность CO<sub>2</sub> в газовых ФВ (тип 1) варьирует от 0.37 до 1.14 г / см<sup>3</sup> в интервале опробования. Однако минимальные значения плотности встречены на глубине 10205 м.

Исследования состава углекислоты ФВ типа 1 методом раманспектроскопии показывают постоянный состав газовой фазы по всему исследованному интервалу глубин: 98.1-99.7 моль. % CO<sub>2</sub> и 0.3-1.9 мол. % от N<sub>2</sub>. Изотопный состав углерода углекислоты в этих ФВ ( $\delta^{13}$ CO<sub>2</sub> от -5.3 до -5.4‰), соответствуют ювенильному источнику CO<sub>2</sub> [2]. Таким образом, можно предполагать наличие потока несущего золото ювенильного, плотного, преимущественно углекислотного флюида, поднимающегося из недр Земли.

Такой флюид, как и все ювенильные флюиды [3], мог переносить мелкодисперсные частицы золота во взвешенном состоянии. Это согласуется с обнаружением золота в ФВ типа 1 в кварце из наиболее глубинного образца 10745 в концентрациях от 0.7 до 281 ppm.

Также обнаружены водные солевые флюиды с наночастицами золота (коллоидный раствор золота), которые образовались при повышенных температурах и давлениях. Какой процесс мог привести к образованию таких флюидов? Простейшим сценарием является смешивание водного раствора с газообразным  $CO_2$ , транспортирующим наночастицы золота [4]. L-V и L-V-S хлоридные рассолы присутствуют в кварцевых жилах от 9269 до 10179 м. Они содержат азот в газовой фазе без каких-либо следов  $CO_2$ . Поскольку газовая фаза здесь отделялась от рассолов при охлаждении, отсутствие  $CO_2$  может быть связано с его низкой растворимостью в рассолах. Таким образом, можно предположить, что газовая фаза  $CO_2$  (ФВ типа 1) и рассолы (ФВ типа 2 и 3) имеют разные источники. Скорее всего, рассолы концентрируются в горизонте поровых пластовых рассолов.

Подтверждением взаимодействия между глубинным потоком CO<sub>2</sub> и горизонтом поровых вод может являться наличие минимума плотности углекислоты на глубине 10205 м, то есть в нижней части предполагаемого горизонта поровых рассолов.

Термодинамическое моделирование процесса смешивания углекислоты и водного раствора хлорида натрия показало [4], что при таком взаимодействии часть углекислоты растворяется в водной фазе, а некоторая часть воды переходит в газовую фазу, что приводит к увеличению концентрации хлора в водной фазе.

Процесс взаимодействия газа и жидкости сопровождается образованием большого количества пузырьков газа, то есть появлением границы раздела газ-жидкость, которая имеет большую площадь на единицу объема системы. Это, в свою очередь, приводит к возникновению различных видов поверхностных явлений с высокими коэффициентами межфазной передачи энергии и вещества. Такое межфазное взаимодействие способствовало переходу золота (и, возможно, других металлов) из газообразной фазы диоксида углерода в водную фазу и его накоплению в ней в виде наночастиц.

Полученные данные свидетельствуют о том, что флюиды с высокими концентрациями золота могут формироваться в обстановке средней коры. Средняя и нижняя кора соответствует глубинам, на которых происходит мобилизация флюидов, образующих орогенные месторождения золота [5]. Современные оценки концентрации золота в орогенных месторождениях составляют 0.5-5 ppm [6]. Это примерно на 3 порядка ниже максимальной концентрации золота во флюидах из Кольской сверхглубокой скважины. Такую разницу можно объяснить недавно обнаруженной [7] диффузией золота из включений, которая проявляется в геологических процессах и приводит к занижению оценок концентраций золота в природных флюидах. Образцы золото носного кварца из сверхглубокой скважины были подняты с глубины около 11 км практически мгновенно, и золото во включениях не успело претерпеть диффузию.

Таким образом, полученные нами данные дали новую информацию о поведении золота в среднекоровых обстановках. Открытие высоких концентраций золота в среднекоровых флюидах в форме наночастиц требует нового взгляда на поведение и масштабы миграции золота, и пересмотра граничных соотношений между массой флюида и переносимым им металлом. Дальнейшее изучение этих флюидов будет способствовать новому пониманию поведения золота в глубинных системах и выяснению механизмов его накопления в рудных месторождениях, близких к современной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-05-70001).

Литература

- 1. Link S., El-Sayed M.A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. Reviews in Physical Chemistry. 2000. V. 19. № 3. P. 409–453.
- 2. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Springer. 2009.
- Yudovskaya M.A., Distler V.V., Chaplygin I.V., Mokhov A.V., Trubkin N.V., Gorbacheva S.A.. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: Evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands // Miner Deposita. 2006. V. 40. 828-848.
- 4. Prokofiev, V. Yu., Akinfiev, N. N., Selektor, S. L. Gas Mixing with Aqueous Solution in the Ore-Forming Hydrothermal Process: an Example of Gold // Geochemistry International. 2016. V. 54. № 5. P. 403–414..
- 5. Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. Lithos. 2015. V. 233. P. 2-26.
- Garofalo P.S., Fricker M.B., Günther D., Bersani D. Lottici P.P. Physicalchemical properties and metal budget of Au-transporting hydrothermal fluids in orogenic deposits // Geol. Soc. Spec. Publ. 2014. 402. P. 71–102.
- Guo H., Audetat A. Gold diffusion into and out of quartz-hosted fluid inclusions during reequilibration experiments at 600–800 °C and 2 kbar // Chemical Geology. 2018. V. 476. P. 1-10.

# Построение интеллектуальной информационной системы контроля гибридных нанокомпозитов в планарных нанотехнологиях энергонезависимой памяти

Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

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

Москва, Ленинский пр., 31

Представлены методические основы построения классифицирующей интеллектуальной информационной системы (ИИС) автоматизированной обработки данных спектральной эллипсометрии, Раман-спектроскопии и атомносиловой микроскопии для неразрушающего контроля и дальнейшей классификации структуры и состава многослойных пленок, пленочных наноструктур и нанокомпозитов в процессе их роста. Полученные на различных длинах волн эллипсометрические параметры после обработки ИИС позволяют определить распределение толщины и состава металл-оксидной и металл-оксидполимерной структуры по глубине пленки. Данные Раман-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии позволяют получить дополнительную информацию по морфологии и фазовому составу многослойной пленки. На основе полученных и расчетных данных в ИИС производится классификации структуры и состава многослойных пленок. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки данных по нелинейным электрическим свойствам металл-оксид-полимерного нанокомпозита далее прогнозировать рабочие параметры гибридных мемристоров на всех стадиях их роста и формовки по данным только бесконтактного in-situ оптического контроля.

Интеллектуальные информационные системы (ИИС), предназначенные для реконструкции внутреннего строения наноструктурированных систем, основанные на применении методов искусственного интеллекта при обработке данных оптической спектроскопии и микроскопии представляют в области наноэлектроники несомненный интерес [1,2]. Особо перспективным в этой связи является использование в ИИС алгоритмов, позволяющих проводить цифровую обработку «зашумленных» оптических спектров и слабоконтрастных микроскопических изображений интегральных схем. Такие алгоритмы обычно используют обучающую информацию, полученную поиском в заданной исследователем предметной области.

В целом ряде работ получил развитие метод реконструктивной оптической диагностики [3], позволяющий восстановить внутреннее строение поверхностного слоя по данным поляризационно-оптических рефлектометрических измерений путем использования специальных регуляризирующих алгоритмов решения обратных задач [6, 7]. Метод реконструктивной томографии по используемым оптимизационным алгоритмам классификационно близок к интеллектуальным информационным технологиям восстановления полной

информации о внутреннем строении объекта по ограниченному набору проекций. В качестве таковых обычно выступают различные направления просвечивающего объект зондирующего излучения [4,5]. Вместе с тем в [3] было предложено использовать применительно к широко встречающимся поверхностным слоям (оксидные, коррозионные, защитные и другие) метод эллипсометрической спектротомографии. Его основная особенность заключается в том, что для исследования внутреннего строения слоя варьируют длину волны излучения. В ряде случаев это позволяет повысить пространственное разрешение внутреннего строения неоднородного слоя до единиц Ангстрем.

В данной работе в качестве метода получения и первичной обработки спектров эллипсометрических параметров непосредственно в поляризационно-оптическом тракте ИОМ, использован метод спектральной Фурьеэллипсометрии [8]. Для реконструкции внутреннего строения и состава тонких многослойных слоев предусмотрен спектротомографический модуль, в котором использован метод спектротомографической обработки эллипсометрических параметров [3], получаемых при различных длинах волн зондирующего излучения и последующего решения обратной задачи реконструкции типа интегрального уравнения Фредгольма 1 рода с использованием априорной и обучающей информации [1, 2, 5-7]. Для обучения ИИС использованы данные атомно-силовой микроскопии и Раман-спектроскопии по морфологии и интегральному составу неоднородного поверхностного слоя. Поскольку такие обратные задачи для решения требуют оптимизации по ограниченному набору исследуемых параметров наносистемы, при этом решается классическая задача ИИС - распознавание образов.

Разработанный ИОМ ИИС на основе измеренных спектров эллипсометрических параметров формирует набор параметров [послойный набор толщин и оптических параметров субслоев] для тестируемой многослойной пленки и далее в ИИС производится выбор из базы данных объектов с металлоксидной и металл-оксид-полимерной структурой, наиболее близкой к изучаемому объекту, т.е. производится классификация изучаемой структуры. Для этого на основе литературного и сетевого поиска металл-оксидных наноструктур определенной морфологии первоначально была сформирована база данных для нейросетевого обучения ИИС. Конечной задачей разрабатываемой ИИС является определение условий (температура, состав атмосферы, давление окислителя, состояние поверхности и др.), при которых на окисляемой поверхности формируются металл-оксидные многослойные пленки и нанокомпозиты в полимерной матрице с заданной структурой и морфологией.

С целью тестирования разрабатываемой ИИС проведено модельное исследование планарно-технологических процессов низкотемпературного роста и самоорганизации металл-оксидных и гибридных металл-оксид-полимерных нанокомпозитов на основе 2-мерных архитектурных ансамблей реактивно осажденных металл-оксидных наночастиц железа на полимерной подложке, перспективных при построении новых типов гибких мемристоров на основе железо-оксидных резистивных нанопереключателей.

Для этого были исследованы гетерофазные слои, полученные при низкотемпературном окислении пленочных ансамблей металл-оксидных наночастиц железа в области пониженных давлений кислорода, соответствующих активационному режиму роста оксидных фаз [9]. Для этого были проведены спектральные эллипсометрические исследования на пленке напыленного железа, полученного реактивной конденсацией в вакууме 10<sup>-4</sup>-10<sup>-8</sup> мм.рт.ст. [10], и далее окисленного при температуре 300<sup>0</sup>С и степени вакуумирования 1 мм.рт.ст. При расчете толщин субслоев оксидного слоя использовали Nслойную оптическую модель (подложка-слой шероховатости-металлмногослойный оксидный слой), где количество N и параметры слоев определялись в процессе нелинейной оптимизации.

Было показано, что при активированном окислении при степени вакуумирования 1 мм.рт.ст., на поверхности металла происходит быстрый рост слоя магнетита и поверх него – неоднородного (островкового) слоя гематита. На последующей стадии общая скорость окисления со временем сильно падает. Данный эффект очевидно связан с быстрым зарождением, зародышеобразованием, распространением и ростом островков гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на внутреннем слое магнетита. Поверхность, через которую может идти ускоренный рост магнетита, сокращается и сокращается общая скорость окисления. В конце концов сплошная пленка плотно упакованных кристаллитов α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> блокирует поверхность магнетита и металла от дальнейшего ускоренного окисления. Существенно, что от 30 до 60 мин регистрируется падение толщины гематита, связанное с реакцией его восстановления до магнетита принципиальная значимость которой для процессов как низкотемпературного газового окисления железа [9,10], так и для работы металл-оксидных фазовых переключателей и мемристоров на основе RedOX – процессов и взаимной трансформации различных фаз оксидов металлов обсуждается [11].

Результаты контроля (по данным разработанной ИИС) фазового состава металл-оксидного нанокомпозита на основе железа коррелируют с независимыми данными Раман-спектроскопии и резистометрии. Это позволяет на основании отдельной обучающей выборки данных по нелинейным электрическим свойствам металл-оксид-полимерного нанокомпозита далее прогнозировать электрические свойства гибридных мемристоров на всех стадиях их роста и формовки по данным только бесконтактного in-situ оптического контроля.

#### Литература

1. *Paranaiba O, Neto V.-* Intelligent Computational Nanotechnology: The Role of Computational Intelligence in the Development of Nanoscience and Nanotech-

nology // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2014, Vol. 11, pp. 1–17.

- 2. *Li D., and Du Y.* Artificial intelligence with uncertainty. Chapman & Hall/CRC, Taylor & Francis Group, N.Y., 2008.
- 3. Kotenev V.A. Ellipsometric tomography / Proc. SPIE. V.1843. 1992. P.259.
- 4. Kaiser J.H. Regularization in Ellipsometry // Appl.Phys.B. V.45. P.1.1988
- 5. *Хермен Г.* Восстановление изображений по проекциям: Основы реконструктивной томографии. М.: Мир, 1983. 352с.
- 6. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука. 1986. 287 С.
- 7. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения. Киев: Наукова Думка. 1986. 543 с.
- 8. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light / North-Holland. Amsterdam. 1977
- 9. Котенев В.А. О низкотемпературной пассивности железа при газовом окислении Защита металлов, 2003, т.39, N4, сс.341-351.
- 10. Котенев В. А., Петрунин М. А., Максаева Л. Б., и др. Вакуумное окисление нанопленок свеженапыленного железа // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. сс. 442-448.
- Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges // Adv. Mater. 2009, 21, 2632–2663

#### СОРБИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ

Червяков М.С., Шапагин А.В., Чалых А.Е. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Пенопласты - газонаполненные полимеры или композиционные материалы с каркасом из полимерных пленок, образующих стенки и ребра ячеек заполненных газом [1]. Различают вспененные пластмассы, содержащие преимущественно закрытые ячейки – замкнутоячеистые пенопласты и поропласты – материалы, в которых преобладают сообщающиеся (открытые) ячейки. Типичные представители замкнутоячеистых пенопластов – пластики с полым сферическими наполнителем, так называемые синтактные пенопласты или сферопласты. Полностью открытопористую структуру имеют сетчатые (ретикулированные) пенопласты [1].

Одним из методов оценки пористой структуры пенопластов является метод оценки водопоглощения, абсорбции воды [2]. Важное преимущество синтактных пенопластов – низкое водопоглощение, обусловленное их закрытой ячеистой структурой. При содержании микросфер ниже критического значения, водопоглощение синтактных материалов очень слабо зависит от их кажущейся плотности. При более высоком содержании наполнителя водопоглощение резко увеличивается из-за очевидного нарушения целостности связующего – появления открытой пористости [1].

Таким образом, в связи с широким использованием пенопластов в качестве демпфирующих материалов различного назначения, целью работы было проведение сравнительных сорбционных исследований для оценки пористости пенопластов различного типа и природы.

Исследование процессов сорбции проводили с целью определения зависимости между водопоглощением пенопластов при нормальных и повышенных температурах и их пористостью.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны пенополиуретан ППУ-305А ТУ 6-05-221-121-74 с плотностью 0,05, 0,1 и 0,25 г/см<sup>3</sup>, пеноэпоксид ОПЭК-75 ТУ 2257-367-56897835-2004, пеноэпоксид ПЭК-74 ТУ 2257-492-56897835-2011 и композиция синтактного эпоксидного пенопласта ЭДМ.

Синтактный пенопласт, представленный в патенте №2574241 от 23.06.2014г кажущейся плотности 0,5, 0,1, 0,25, 0,46 г/см<sup>3</sup>, получали следующим способом. На первой стадии механическим перемешиванием получали однородную смесь двух (трех) компонентов. Затем, полученную смесь засыпали в форму 30х30х30 мм и проводили режим формирование синтактного пенопласта путем равномерного нагрева формы в течение 2-х часов до температуры 85 °C в термостатируемой камере с последующей выдержкой в те-

чение 3-х часов. Затем, отключали нагрев и охлаждали форму вместе с оборудованием.

Пенополиуретан получали в две стадии. На первой стадии механическим перемешиванием получали гомогенную смесь всех компонентов за исключением полиизоцианата, который добавляли к полученной смеси на второй стадии. Реакционную смесь тщательно перемешивали и выливали в форму. Вспенивание проводили в закрытой металлической форме размером 100×100×100 мм<sup>3</sup> при комнатной температуре. Из разных частей блока вырезали образцы 30х30х30 мм.

Для сравнительных исследований была взята композиция пеноэпоксида ОПЭК-75 с кажущейся плотностью 0,2 г/см<sup>3</sup>, рецептура которой описана в ТУ 2257-367-56897835-2004, композиция пеноэпоксида ПЭК-74 ТУ 2257-492-56897835-2011 с кажущейся плотностью 0,5 г/см<sup>3</sup> и композиция синтактного эпоксидного пенопласта ЭДМ с кажущейся плотностью 0,4 г/см<sup>3</sup>.

Пеноэпоксид получали в две стадии. На первой стадии механическим перемешиванием получали гомогенную смесь всех трех компонентов. Реакционную смесь тщательно перемешивали и выливали в форму для получения образцов 30х30х30 мм. Вспенивание производили в закрытой металлической форме при комнатной температуре.

Абсорбционные исследования пенопластов проводили по ГОСТ 20869-75 методом, основанным на определении количества поглощенной образцом воды после пребывания в течение 24 часов при нормальном давлении в дистиллированной воде при 20 и 60°С.

Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальной полной поверхности в см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> вычисляли по формуле:

$$\hat{A}_s = \left(\frac{m - m_0}{S \times \rho} + \frac{V - V_0}{S}\right) \times 10^4$$

где:

m<sub>0</sub> – масса образца после 5 минут выдержки в воде, г;

т – масса образца после 24 часов пребывания в воде, г;

 $\rho$  – плотность воды при (20±3)°С, г/см<sup>3</sup>;

S – полная геометрическая поверхность образца пенопласта, см<sup>2</sup>;

V – объём образца после 24 часов пребывания в воде;

V<sub>0</sub> – объём образца после 5 минут пребывания в воде.

Общую пористость рассчитывали по плотности пенопласта и полимеа:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{nehon,nacma}}{\rho_{no,numepa ochoba}}\right) \bullet 100\%$$

где  $\rho_{\text{полимера основы}}-$ плотность невспененного материала.

Открытую пористость (П<sub>о</sub>) определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле:

$$\Pi_O = \frac{m_{H2O} - m_{CVX}}{V} \cdot \frac{1}{\rho_{\mathcal{K}}} \cdot 100\%$$

m<sub>H2O</sub> – масса образца после 5 минут выдержки в воде, г;

m<sub>сух</sub> – масса сухого образца, г;

V – объем образца, см<sup>3</sup>;

 $\rho_{\rm m}$  – плотность жидкости при (20±3)°С, г/см<sup>3</sup>.

Закрытую пористость (П<sub>3</sub>) вычисляли как разность общей и открытой пористости

$$\Pi_3 = \Pi - \Pi_O$$

Морфологические исследования пористой структуры исследуемых пенопластов проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-U3 (Япония).

## Результаты и их обсуждение

Результаты сорбционных исследований представлены на рис. 1. Установлено, что водопоглощение синтактного пенопласта приблизительно в 3 раза меньше, чем у остальных пенопластов.



Рис. 1 Водопоглощение пенопластов при температуре 20 °С

На рис. 2 представлены результаты водопоглощения пенопластов при температуре 60 °C.

Как видно из полученных данных, водопоглощение пенопластов при повышении температуры несколько возрастает. Это обусловлено увеличением молекулярной подвижности что, как следствие, приводит к увеличению сорбционной емкости полимерного материала основы.

Согласно оценки открытой и закрытой пористости, было установлено, что синтактный пенопласт, пенополиуретан ППУ-305А, пеноэпоксиды ОПЭК-75, ПЭК74 и ЭДМ обладают закрыто-ячеистой структурой (Таблица 1).



Рис. 2 Водопоглощение пенопластов при температуре 60 °С

Таблица 1

Mo	Monuo	Кажущаяся	Пористость, %		
JN <u>©</u>	марка	плотность,	П	По	$\Pi_3$
11.11.	пеноматериала	кг/м <sup>3</sup>			
1	ППУ-305А рец.1	70±0,4	96,0	0,6	95,4
2	ППУ-305А рец.2	200±1	90.0	0,6	89,4
3	ППУ-305А рец.3	300±1,5	84,0	0,6	83,4
4	ПЭК-74	500±2,5	55,0	0,1	54,9
5	Синтактный пено-	50+0.2	07.0	0.2	06.9
	пласт рец. 1	30±0,3	97,0	0,2	90,8
6	Синтактный пено-	100+0.5	91.0	0.2	90.8
	пласт рец. 2	100±0,5	71,0	0,2	70,8
7	Синтактный пено-	250+1.3	78.0	0.1	77 9
	пласт рец. 3	250±1,5	70,0	0,1	11,7
8	Синтактный пено-	460+2 1	60.0	0.2	59.8
	пласт рец. 4	400-2,1	00.0	0,2	57.0
9	ЭДМ	400±2,1	64,0	0,1	63,9
10	ОПЭК-75	200±1	82,0	0,6	81,4

Пористость пенопластов

На рис. 3 представлены микрофотографии исследованных пенопластов, характеризующие их закрытую пористую структуру.


Рис. 3. СЭМ-изображения: а- синтактного пенопласта, б- пеноэпоксида ОПЭК-75, в- пенополиуретана ППУ-305, г- пенопласта ЭДМ

#### Выводы

Результаты испытаний показали, что синтактные пенопласты обладают закрыто-пористой структурой, что снижает их водопоглощение при нормальной и повышенной температуре примерно в 3-4 раза относительно уретановых, эпоксидных, фенолоформальдегидных и стирольных пенопластов. Полученные значения водопоглощения характеризуют данный материал как перспективный тип пенопластов.

Синтактный пенопласт можно рекомендовать для применения в различных отраслях промышленности, где необходима повышенная защита от влаги, взамен уретановым, эпоксидным, фенолоформальдегидным и стирольным пеноматериалам.

Литература

- 1. В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. Практикум по газонаполненным пластмассам: учебное пособие. Владимирский государственный университет Владимир: Ред. Издат. Комплекс ВлГУ, 2006. -130 с.
- 2. Ю.С. Мурашов, «Пенопласты», Химическая энциклопедия, 2003г., М., издательство «Большая Российская энциклопедия» 3 том, 456 стр.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки(№АААА-А19-119011790097-9).

# Несимметричные фталоцианинатоклатрохелаты железа(II) и их сурьмасодержащие предшественники

А.С. Чуприн<sup>1,2</sup>, С.В. Дудкин<sup>1</sup>, Г.Е. Зелинский<sup>1,3</sup>, С.А. Белова (Савкина)<sup>1</sup>, А.В. Вологжанина<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт физической и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Сообщается о получении новых гибридных фталоцианинатоклатрохелатов железа(II), содержащих донорную группу в апикальном положении. Для получения целевых комплексов использовали как реакцию переметаллирования сурьма-содержащих предшественников, так и темплатную конденсацию соответствующих а-диоксимов, 4-пиридил борной кислоты и фталоцианинатов циркония(гафния)(IV) на матрице – ионе железа(II).

Synthesis of the new hybrid iron(II) phthalocyaninatoclathrochelates with apical donor group was reported. The title compounds could be obtain by two approaches: (i) via transmetalation reaction of their labile boron, antimony-capped precursors or (ii) via template condensation of corresponding  $\alpha$ -dioximes, 4-pyridylboronic acid and zirconium(hafnium)(IV) phthalocyaninates on the iron(II) ion as a matrix.

Фталоцианинатоклатрохелаты – гибридные органо-неорганические макробициклические комплексы содержащие в своей структуре как большой ароматический хромофор (фталоцианин), так и инкапсулированный ион металла. Всё это делает фталоцианинатоклатрохелаты перспективными предшественниками создания новых функциональных материалов. Впервые фталоцианинатоклатрохелаты были получены в 2005 г. при переметаллировании трислабильной триэтилсурьмяной апикальной сшивающей группы диоксиматного комплекса железа(II) под действием кислоты Льюиса (фталоцианинатов циркония или гафния(IV)) [1]. Использование этой стратегии позволило проводить исследование в двух направлениях: использовать различные клеточные комплексы (диоксиматные, оксимгидразонатные, пиридиноксиматные) [1 - 4] и различные тетрапиррольные макроциклы [5].

Трис-диоксиматные клеточные комплексы железа(II) **FeNx**<sub>3</sub>(**Sb**(**C**<sub>2</sub>**H**<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и **FeDm**<sub>3</sub>(**Sb**(**C**<sub>2</sub>**H**<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с двумя лабильными сурьмасодержащими апикальными сшивающими фрагментами были получены по известной методике [6] темплатной конденсацией соответствующих  $\alpha$ диоксимов с дибромидом триэтилсурьмы(V) на матрице – ионе железа(II) (схема 1). Трис-диоксиматные клеточные комплексы железа(II) с неэквивалентными бор,сурьма-содержащими апикальными сшивающими фрагментами **FeNx**<sub>3</sub>(**Sb**(**C**<sub>2</sub>**H**<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)(**B4-Py**) и **FeDm**<sub>3</sub>(**Sb**(**C**<sub>2</sub>**H**<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)(**B4-Py**) были получены переметаллированием одного из двух фрагментов предшественников – биссурьма-содержащих клеточных комплексов железа(II) – под действием 1 экв. 4-пиридилборной кислоты в присутствии силикагеля как гетерогенного катализатора (схема 1).



#### Схема 1.

При переметаллировании предварительно синтезированных бор, сурьма-содержащих клеточных комплексов железа(II) под действием фталоцианинатов циркония и гафния(IV) как кислот Льюиса по схеме 2 нами получены новые гибридные монофталоцианинатоклатрохелаты железа(II).



Схема 2.

Недавно, нами был разработан метод получения монофталоцианинатосшитых гибридных комплексов 3d-металлов темплатной конденсацией 2ацетилпиридиноксима и фталоцианинатов циркония (или гафния) на матрице – ионе соответствующего металла [7,8]. Нам удалось использовать разработанный ранее метод и для получения гибридных макробициклических фталоцианинатоклатрохелатов. Так, при темплатной конденсации α-диоксимов, 4-пиридилборной кислоты и фталоцианината циркония(гафния)(IV) на матрице – ионе железа(II) по схеме 3 были получены новые гибридные монофталоцианинатоклатрохелаты железа(II).



#### Схема 3

Состав и строение полученных соединений установлено с использованием данных элементного анализа, ЯМР-спектроскопии ( $^{1}$ H и  $^{13}C{^{1}H}$ ), MALDI-TOF масс-спектрометрии, электронных спектров поглощения и данных PCA.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00357)

## Литература

- Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, S.V. Korobko, V.Ya. Chernii, S.V. Volkov, L.A. Tomachynski, V.I. Pehn'o, M.Yu. Antipin, Z.A. Starikova. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 822-824.
- [2] G.E. Zelinskii, S.V. Dudkin, A.S. Chuprin, A.A. Pavlov, A.V. Vologzhanina, G.E. Lebed, Ya.V. Zubavichus, Ya.Z. Voloshin. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [3] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, L.G. Tomilova, M.O. Breusova, T.V. Magdesieva, Yu.N. Bubnov, R. Kämer. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2733-2740.
- [4] S.V. Dudkin, A.S. Belov, Yu.V. Nelyubina, A.V. Savchuk, A.A. Pavlov, V.V. Novikov, Ya.Z. Voloshin. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.
- [5] Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11867-11882.
- [6] Y.Z.Voloshin, O.A. Varzatskii, S.V. Korobko, M. Antipin, I.I. Vorontsov, K.A. Lyssenko, D.I. Kochubey, S.G. Nikitenko, N.G. Strizhakova. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 3187-3204.

- [7] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 418-420.
- [8] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V., Novikov V.V., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* 2019, 12, 193-197.

## Исследование безызлучательного переноса энергии в полислойных плёнках на основе производных 1,8-нафталимида методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии

И.И. Шепелева<sup>1</sup>, А.В. Шокуров<sup>1</sup>, П.А. Панченко<sup>2</sup>, В.В. Арсланов<sup>1</sup>, С.Л. Селектор<sup>1</sup>, Ю.В. Фёдоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

#### Аннотация

Показано, что в изучаемых системах перенос энергии от донора к акцептору действительно имеет резонансный характер, а также, что зависимость эффективности переноса энергии от толщины разделяющего слоя имеет максимум при её ненулевом значении — это подтверждается как экспериментами по стационарной, так и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

#### Abstract

It is shown that in the studied systems the energy transfer from donor to acceptor does have a resonant character, and also that the energy transfer efficiency dependence on the separating layer thickness has a maximum at its non-zero value it is confirmed by both experiments on stationary and time-resolved fluorescence spectroscopy.

1,8-нафталимиды обладают рядом таких свойств как развитая система  $\pi$ -сопряжения, интенсивная флуоресценция и возможность относительно легкой химической модификации, что в совокупности обуславливает интерес к данным соединениям с точки зрения создания супрамолекулярных фотоактивных устройств. Например, флуоресцирующие производные 1.8нафталимида используются для флуоресцентных маркеров и датчиков, лазерных сред, светоизлучающих диодов [1–4]. На сегодняшний день опубликованы работы, где описаны и супрамолекулярные системы, использующие способность нафталимидных флуорофоров участвовать в процессах фотоиндуцированного переноса электрона и переноса энергии электронного возбуждения [5, 6]. Одновременно с таким широким использованием фотофизических свойств 1,8-нафталимида к настоящему времени на его основе получено достаточно ограниченное число систем, использующих механизм безызлучательного переноса энергии для переключения оптических характеристик [7, 8]. И, несмотря на достигнутый прогресс в вышеперечисленных исследованиях, нужно отметить, что в ряде работ хоть и были рассмотрены механизмы безызлучательного переноса энергии в системах на основе 1,8нафталимидов, эти системы не являлись высокоупорядоченными планарными материалами, которые ценятся на практике за счет компактности и удобства в применении, а потому особенности фотофизики процессов переноса энергии в них оставалась относительно неизученными или неоптимизированными. Ранее нами была для многослойных планарных систем с разделёнными донорным и акцепторным монослоями была обнаружена аномальная зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от степени пространственного разделения донора и акцептора [9]. Данная работа направлена на выявление влияния состава спейсерного слоя, разделяющего компоненты донорно-акцепторной пары на вид этой зависимости.

В роли донора энергии в работе выступало стеароил-производное 1,8нафталимида (D), а в роли акцептора энергии — стеарил-производное 1,8нафталимида (A) (Рис. 1). Данные соединения были выбраны за счет достаточного перекрывания спектра флуоресценции D со спектром поглощения A, что в принципе обеспечивает возможность возникновения безызлучательного переноса энергии, а также за счет способности данных соединений формировать высокоорганизованные ультратонкие плёнки. Предполагается, что в таких плёнках при благоприятной пространственной ориентации донорного и акцепторного компонентов будет наблюдаться эффективный перенос энергии.

Для формирования планарных донорно-акцепторных систем была применена комбинация методов Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Так, первый слой соединения D наносился на кварцевую подложку ЛБ-методом; затем на эту же подложку с донорным слоем переносилось необходимое количество слоев спейсера ЛШ-методом, после чего этим же способом поверх полученных подслоев наносился монослой соединения А. В качестве спейсеров в данной работе использовались высокоорганизованные оптически инертные монослои октадециламина (ОДА) и стеариновой кислоты (St. ac.). В итоге такой поэтапной сборки был получен ряд многослойных плёнок с архитектурой, продемонстрированной на рис. 1.



Рис. 1. — Схематичное изображение архитектуры полислойной системы состава Dспейсер-А, а также структурные формулы исследуемых компонентов донорноакцепторной системы.

Далее для каждой из сформированных систем были зарегистрированы стационарные спектры флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 340 нм (около полосы поглощения D) и 430 нм (полоса поглощения А), после чего проводилась оценка эффективности безызлучательного переноса энергии. Для такой оценки FRET для каждой из систем был рассчитан коэффициент эффективности переноса энергии K<sub>eff</sub>:

$$K_{eff} = \frac{I_{340}}{I_{430}},$$

где  $I_{340}$  — интенсивность флуоресценции А при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda$ =340 нм;  $I_{430}$  — интенсивность собственной флуоресценции А при возбуждении светом с длиной  $\lambda$ =430 нм.

Чтобы изучить зависимость эффективности FRET от пространственного разделения слоев A и D, были построены графики зависимости  $K_{eff}$  от толщины разделяющего слоя (рис. 2, а, б).



Следует отметить, что исследование такой системы с ODA в качестве спейсера проводилось в продолжение начатого ранее исследования аналогичной системы из тех же самых соединений, где спейсером являлась стеариновая кислота (St.ac) [9]. Измерения показали, что и в этом случае, в отличие от классической теории FRET, где увеличение расстояния между молекулами ведет к понижению эффективности FRET, в исследуемых системах сначала наблюдается рост эффективности данного процесса с увеличением расстояния между донорным и акцепторным слоями, и локальный её максимум достигается при трёх слоях ODA или St. ас между слоями A и D, то есть при увеличении расстояния между донором и акцептором примерно до 11 нм. При последующем повышении расстояния эффективность переноса энергии, как видно из графиков (рис. 2 а, б), уменьшается в соответствии с представлениями классической теории. Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что возникновение такой аномалии не связано с природой спейсера, поскольку вне зависимости от того, являлся спейсер кислотой или основанием, результаты исследований указывают на аномальную зависимость эффективности переноса от расстояния между планарными донорным и акцепторным компонентами системы.

Для подтверждения того, что обнаруженный эффект переноса энергии имеет резонансную природу и непосредственно носит безызлучательный характер, на следующем этапе работы была проведена серия времяразрешенных измерений кинетики затухания флуоресценции монослоя донорного компонента в индивидуальной и многослойных плёнках при возбуждении в его полосу поглощения (рис. 3). Измерения проводились в системах состава D-A с использованием в качестве спейсера монослоёв ODA.



хания флуоресценции D в различных плёнках

Как известно, время жизни флуоресценции донора может слумерой эффективности жить безызлучательного переноса энергии. Следовательно, выявленное снижение времени жизни флуоресценции донорного флуорофора в многослойных плёнках, содержащих акцептор энергии, свидетельствует о прямой связи исследуемого эффекта с процессом безызлучательного переноса энергии и указывает на его резонансную природу, т.е. мы, действительно, имеем дело с FRET. Кроме того, анализ кине-

тики затухания флуоресценции D в полислойных плёнках с различным числом слоёв спейсера подтверждает обнаруженную при помощи стационарной флуоресцентной спектроскопии аномалию — в изученных плёнках зависимость эффективности переноса энергии от расстояния между монослоями D и A имеет максимум при ненулевой толщине спейсерного слоя, что противоречит классической теории FRET.

Полученный результат представляет как практический, так и научный интерес, поскольку противоречит общепринятой теории Фёрстера о резонансном безызлучательном переносе энергии, согласно которой увеличение расстояния между компонентами донорно-акцепторной пары должно приводить к значительному уменьшению эффективности этого процесса. Такое аномальное поведение высокоорганизованных планарных систем с переносом энергии требует дальнейшего более детального изучения и теоретического обоснования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00538).

Литература

- Lin, H.-H. Aggregation-induced emission enhancement characteristics of naphthalimide derivatives and their applications in cell imaging / H.-H. Lin, Y.-C. Chan, J.-W. Chen et al. // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 3170–3177.
- Martin, E. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular chargetransfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers / E. Martin, R. Weigand, A. Pardo // J. Luminesc. – 1996. – Vol. 68. – P. 157– 164.
- Duke, R. M. Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors / R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer et al. // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39, № 10. P. 39–36.
- Coya, C. Synthesis and tunable emission of novel polyfluorene co-polymers with 1,8-naphthalimide pendant groups and application in a single layer– single component white emitting device / C. Coya, R. Blanco, R. Juárez et al. // Eur. Polym. J. – 2010. – Vol. 46. – P. 1778–1789.
- Cho, D. W. Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-Linker-Phenothiazine Dyads / D. W. Cho, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, U. C. Yoon et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 11062–11068.
- Georgiev, N. I. Design and synthesis of a novel pH sensitive core and peripherally 1,8-naphthalimide-labeled PAMAM dendron as light harvesting antenna / N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, P. S. Nikolov // Dyes Pigm. 2009. Vol. 81. P. 18–26.
- Demets, G. J.-F. Solvent influence on the photophysical properties of 4methoxy-N-methyl-1,8-naphthalimide / G. J.-F. Demets, E. R. Triboni, E. B. Alvarez et al. // Spectrochim. Acta A. – 2006. – Vol. 63. – P. 220–226.
- Shaki, H. Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives / H. Shaki, K. Gharanjig, S. Rouhani et al. // J. Photochem. Photobiol. A. – 2010. – Vol. 216, № 1. – P. 44– 50.
- 9. Селектор, С. Л. Внутри- и межслойный перенос энергии в планарных системах на основе дифильных производных нафталимида / С. Л. Селектор, Л. Б. Богданова, А. В. Шокуров и др. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7, № 3. С. 311–320.

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДА, ПОЛИЭТИЛЕНА И МАЛЕИНЕЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

Дудочкина Д.П., Хасбиуллин Р.Р., Чалых А. Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены термохимические характеристики смесей полиэтилена, полиамида-6 и малеинизированного полиэтилена. Получены численные значения температур и теплот фазовых переходов компонентов смесей.

The thermochemical and energy characteristics of mixtures based on polyethylene (PE), polyamide-6(PA-6), and maleized polyethylene (MAPE) were investigated using DSC. Numerical values of the temperatures and heats of phase transitions of the components of the mixtures were obtained.

## введение

При создании полимерных композиционных материалов основной задачей является регулирование межфазного взаимодействия с целью улучшения адгезии между фазами и, как следствие, повышения их эксплуатационных характеристик. Традиционно регулирование межфазного взаимодействия осуществляют путем использования компатибилизаторов. Малеинизированные полимеры находят весьма широкое распространение в качестве компатибилизаторов — регуляторов структуры, стабилизаторов фазового состояния смесей полимеров. Целью настоящей работы является сравнительное изучение термохимических характеристик смесей полимеров: полиамида-6 (ПА-6) с полиэтиленом (ПЭ) и малеинизированным полиэтиленом (МаПЭ) и ПА-6.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве компонентов смесей использовали: ПА-6 марки Волгамид-25 (ОАО «КуйбышевАзот», Россия), ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом, марки Tafmer MH 7020 (Mitsui Chemicals, Inc., Япония), ПЭВП полиэтилен высокой плотности – ПЭВП ( $M_n = 2,1\cdot10^4$  Да,  $M_w = 3,7\cdot10^5$ Да) Приготовление смесей образцов происходило согласно методике, приведенной в [1].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки(№АААА-А19-119011790097-9).

Термохимическое поведение гомополимеров и смесевых композиций исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в инертной атмосфере аргона в режиме линейного нагревания со скоростью нагрева ячейки 20 град/мин в диапазоне температур от –50 °C до 250 °C. По полученным термограммам определяли значения температуры стеклования и плавления (по положению пика экстремума). Для получения равновесных значений фиксируемых температурных переходов все системы подвергали охлаждению и повторному сканированию в выбранном температурном диапазоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На представленных термограммах (рис.1) смесей гомополимеров видны два пика, связанные с плавлением отдельных компонентом бинарных смесей ПА-6 и ПЭВП. Полученные термограммы были использованы для расчетов численных значений энтальпии плавления смесей (таб.1, таб.2, рис.3). Можно видеть, что по мере увеличения доли ПЭ в смеси растет значение энтальпии плавления пика, характеризующего теплоту плавления ПЭ, в то время как энтальпия плавления ПА-6 уменьшается.



Рис.1,а. ДСК-термограммы плавления исходных компонентов и смесей ПА-6/ПЭ: 1 – ПА-6; 2 – 15% ПЭ; 3 – 20% ПЭ; 4 – 25% ПЭ; 5 – 30% ПЭ; 6 – ПЭ

Рис.1,б. ДСК-термограммы плавления исходных компонентов и смесей ПА-6/МаПЭ: 1 – ПА-6; 2 – 10% МаПЭ; 3 – 20% МаПЭ; 4 – 30% МаПЭ; 5 – 40% МаПЭ; 6 – 50% Ма-ПЭ; 7 –МаПЭ

Смеси ПА-6/ПЭ. На рис.2а представлены зависимости температур плавления смесевых композиций от концентрации компонентов смесей. Как видно, содержание компонентов в смеси мало влияет на значения температур переходов. Наблюдаются линейные горизонтальные зависимости температуры плавления от состава смеси, что связано с отсутствием смешения кристаллических фаз ПА-6 и ПЭ.

Содержание ПЭ, %	Температура плавления ПЭ, °С	Энтальпия плавления ПЭ, Дж/г	Температура плавления ПА- 6, °С	Энтальпия плавления ПА-6, Дж/г
0	-	-	223	77,1
15	134,7	26,63	223,2	53,75
20	135,2	39,9	223	50,14
25	136,1	47,51	223,2	45,58
30	137,6	62,09	224,6	42,85
100	139,7	219,5	-	-

Таблица 1. – Термохимические характеристики смесей на основе ПА-6/ПЭ



Рис.2 Концентрационные зависимости температур плавления в смесях ПА-6 и ПЭ, (1—ПА-6, 2—ПЭ)

Смеси ПА-6/МаПЭ. Введение модифицированного полиолефина приводит к изменению некоторых теплофизических характеристик ПА-6 (таблица 2). Наблюдается снижение температуры плавления матрицы ПА-6 и энтальпии, что говорит о постепенном снижении степени кристалличности ПА-6, а следовательно, об аморфизации смеси. При этом температура плавления сохраняется практически постоянной, что связано с отсутствием пика плавления модифицированного полиолефина, т.е. данная фаза находится в аморфном состоянии.

Содержание МаПЭ, %	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, Дж/г
0	223	77,1
10	226,1	61,61
20	224,3	54,61
30	218,8	49,49
40	218,5	32,71
50	219,6	32,04
100	-	-

Таблица 2. – Термохимические характеристики смесей на основе ПА-6/МаПЭ



Рис. 3. Концентрационные зависимости теплот плавления смесей ПА-6/ПЭ (а) (1- изменение теплоты плавления ПЭ, 2 – изменение теплоты плавления ПА-6) и ПА-6/МаПЭ (б).

#### вывод

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены термохимические характеристики смесей на основе ПА-6, ПЭ и МаПЭ. Показано, что введение модифицированного полиолефина приводит к изменению некоторых теплофизических характеристик его смесей с ПА-6. Получены численные значения температур и теплот фазовых переходов компонентов смесей, наблюдается снижение энтальпии плавления и температуры кристаллизации ПА-6 при его совмещении с компатибилизирующей добавкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермилова, А.И. Технология нанокомпозиционного барьерного слоя для многослойных полимерных труб горячего водоснабжения // Автореферат на соискание уч. степ. канд. хим. наук, Москва, 2018, 16 с.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки(№АААА-А19-119011790097-9). АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Banks D.A.	.95
Cohen-Bouhacina T	.90
Dzhagan V	.35
Gorski A.	41
Grauby-Heywang Ch	.90
Kijak M	41
Knyukshto V.	41
Koifman O	.35
Konovalova N.V	51
Kulikova O.	.35
Larkina E.A.	51
Luders V	.95
Lyubimova T	.41
Raevskaya A	.35
Selyshchev O	.35
Semeikin A	.41
Sheinin V	.35
Starukhin A	.41
Stroyuk A	.35
Stupak A.P	51
von Borczyskowski C	.35
Waluk J	41
Zahn D.R.T.	.35
Zenkevich E35, 41,	51
Аверин А.А.	.29
Акинфиев Н.Н.	.95
Александрова А.В.	4
Антипин И.С.	.87
Арсланов В.В.4, 8, 20, 24, 62,	68,
75, 79, 90, 115	
Бакиров А.В.	4
Баулин В.Е.	.12
Баулин Д.В.	.12
Белов А.С.	.17
Белова (Савкина) С.А17, 1	.11
Бессмертных-Лемен А.Г20,	24
Боровиков А.А.	.95
Вихарева Е.А	.12
Вологжанина А.В 1	11
Волошин Н.А.	.62
Волошин Я.З17, 1	11
Горбунова Ю.Г.	.79
Грин М.А.	.90

Гусарова Е.А	29
Дудкин С.В 17, 1	11
Дудочкина Д.П 1	20
Ермакова Е.В 8, 20,	24
Зайченко Н.Л.	75
Звягина А.И.	29
Зелинский Г.Е1	11
Зенькевич Т.В.	56
Зенькевич Э.И 46,	56
Иванова Е.А.	87
Иванова И.С	12
Ивахненко А.А.	62
Ивахненко Д.А.	68
Илюхин А.Б.	12
Калинина М.А	29
Капустина О.О	72
Киселев М.Р	12
Колоколов Ф.А.	72
Королева Е.О 20,	24
Коряко Н.Е.	75
Котенев В.А 1	01
Куцыбала Д.С.	79
Лобанов К.В	95
Любимов А.В	75
Мартынов А.Г	79
Маскевич С.А.	46
Мешков И.Н	29
Миличко В.А.	95
Мотевич И.Г.	46
Муравьев А.А.	87
Новак Д.Н	90
Панченко П.А 1	15
Прокофьев В.Ю	95
Пятова Е.Н.	12
Райтман О.А 62, 68, 72,	75
Рогачёва Ю.И.	12
Селектор С.Л 4, 79, 90, 95, 1	15
Соловьев В.П.	12
Соловьева С.Е	87
Стрекаль Н.Д.	46
Тюрин Д.Н 1	01
Фёдоров Ю.В 1	15
Хасбиуллин Р.Р 1	20

Цебрикова Г.С.	
Цивадзе А.Ю	
Чалых А.Е	
Червяков М.С	
Чичеров М.В.	95
Чуприн А.С	111

Шапагин А.В.	105
Шепелева И.И	115
Шокуров А.В 4, 20, 79, 90,	115
Щербина М.А.	4
Якупов А.Т	87

«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», выпуск VI, посвященный 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов. Сборник статей. – М.: ИФХЭ РАН, 2019. 127 с. ISBN 978-5-6043679-8-8

Сборник статей Под редакцией Райтмана О.А., Селектор С.Л., Хасбиуллина Р.Р.



Усл. печ. л. 5,5. Уч.-изд. л. 4. Заказ № 23. Тираж 170 экз.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2019 © Изд. КарниПро, 2019

> Дизайн и компьютерная верстка Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.