



# ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал публикует оригинальные и обзорные статьи, краткие сообщения, письма редактору по фотонике молекулярных, супрамолекулярных, полимерных и наноразмерных систем, фотохимии, фотобиологии, радиационной химии, плазмохимии, ядерной химии, химии новых атомов, процессам и материалам для оптических информационных систем.



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 4, 2023 г.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Наблюдение плазменного аналога эффекта Мпембы  
*В. А. Дехтярь, А. Е. Дубинов, Г. Н. Колесов* 255
- О некоторых особенностях позитронного и сорбционного методов при исследовании микропористости полимеров  
*В. П. Шантарович, В. Г. Бекешев, И. Б. Кевдина, В. В. Густов, Э. В. Белоусова* 260

## ФОТОХИМИЯ

- Влияние субдоз ультрафиолетового средневолнового излучения на продуктивность яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.)  
*Е. Н. Сурнина, А. А. Буренина, Т. П. Астафурова, С. И. Михайлова, Э. А. Соснин, Т. С. Пак, В. А. Панарин, С. А. Нужных* 267
- Фотохимическое окисление диметилсульфида триплетными нитросоединениями  
*С. В. Зеленцов, Д. В. Овсянников, А. Пыслару* 271
- Высокоспиновые продукты фотолиза 1,3,5-триазидо-2,4,6-трихлорбензола в замороженном растворе 2-метилтетрагидрофурана  
*С. В. Чапышев, Д. В. Корчагин* 276
- Фотопроцессы бис-тиакарбодиаминовых красителей в присутствии кукурбит[7,8]урилов в воде  
*Т. В. Федотова, Г. В. Захарова, А. К. Чибисов* 282

## ФОТОНИКА

- Детекторы пламени на основе полупроводниковых нанокристаллов  
*Д. Н. Певцов, Д. В. Дёмкин, А. В. Кацаба, А. В. Гадомская* 290

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

- Синтез и свойства катализатора на основе диоксида титана и наночастиц платины для окисления монооксида углерода  
*Н. Н. Вершинин, И. Л. Балихин, Е. Н. Куркин, Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга* 298

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- Влияние дозы гамма-облучения на урожайность и острую токсичность семенных клубней картофеля сорта "Метеор"  
*А. С. Аллаярова, А. В. Шитикова, И. И. Файнгольд, У. Ю. Аллаярова, Е. Н. Климанова, Т. Е. Сашенкова, С. В. Демидов, С. Д. Чекалина, С. Р. Алляров* 304
- Поверхностные свойства гамма-облученного полипропилена  
*С. А. Богданова, И. Ф. Шаймухаметова, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин, Т. Н. Руднева, С. В. Демидов, С. Р. Алляров* 314
- ИК-Фурье спектральное исследование влияния большой дозы гамма-излучения на состав функциональных групп клубней картофеля  
*С. В. Демидов, Т. Н. Руднева, У. Ю. Аллаярова, Е. Н. Климанова, А. С. Аллаярова, А. В. Шитикова, С. Д. Чекалина, С. Р. Алляров* 319

## ПЛАЗМОХИМИЯ

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Окислительная и не окислительная конверсия этилена в барьерном разряде<br><i>А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов</i>                                              | 327 |
| Влияние холодно-плазменной обработки на модификацию<br>поверхности рисовых зерен<br><i>Б. Б. Балданов, Ц. В. Ранжуров, С. В. Гомбоева, И. И. Бадмаева</i> | 332 |
| Нитрование фенола водой, активированной импульсным<br>излучением горячей плазмы<br><i>И. М. Пискарев</i>                                                  | 336 |

---

## МИКРОВОЛНОВАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Получение низкомолекулярных органических компонентов методом<br>микроволнового пиролиза торфа<br><i>А. Б. Алыева, С. А. Ананичева, М. Ю. Глявин, А. Н. Денисенко,<br/>С. В. Зеленицов, Т. О. Крапивницкая, Н. Ю. Песков, А. А. Сачкова</i> | 341 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

---

---

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 533.915+536.491

### НАБЛЮДЕНИЕ ПЛАЗМЕННОГО АНАЛОГА ЭФФЕКТА МПЕМБЫ

© 2023 г. В. А. Дехтярь<sup>a</sup>, А. Е. Дубинов<sup>a, b, \*</sup>, Г. Н. Колесов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), просп. Мира, 37, Саров, Нижегородская обл., 607188 Россия

<sup>b</sup> Саровский физико-технический институт — филиал Национального Исследовательского Ядерного Университета “Московский инженерно-физический институт” (СарФТИ-НИЯУ МИФИ), ул. Духова, 6, Саров, Нижегородская обл., 607186 Россия

\*E-mail: dubinov-ae@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

В работе экспериментально исследовались процессы замерзания сидящих на подложке капель воды при воздействии на них наносекундных искровых разрядов. Было обнаружено, что капли, подвергаемые действию искровых разрядов, замерзают значительно раньше, чем капли без разрядов. Отмечена аналогия наблюдаемых процессов с известным эффектом Мпембы. Дано качественное объяснение наблюдаемому эффекту: быстрое замерзание обязано гидратированным электронам, образующимся при контакте воды с плазмой и играющим роль центров кристаллизации.

**Ключевые слова:** капля, искровой разряд, замерзание, эффект Мпембы

**DOI:** 10.31857/S0023119323040071, **EDN:** QNMEQJ

### ВВЕДЕНИЕ

В 1963 г. танзанийский школьник Эрасто Мпемба открыл, что нагретая почти до кипения вода замораживается быстрее, чем холодная. Результаты его исследований в соавторстве с проф. Д. Осборном были опубликованы в [1]. С тех пор этот эффект называют эффектом Мпембы или парадоксом Мпембы.

Эффект Мпембы был подтвержден несколькими независимыми исследованиями [2, 3]. Эффект интенсивно исследовался все эти годы с целью найти ему разумное объяснение [2–11]. Было также установлено, что эффект Мпембы может наблюдаться не только в воде, но и в некоторых других средах [12, 13] (справедливо заметить, что сам Мпемба впервые наблюдал быструю заморозку молока, а уж потом стал исследовать воду). В настоящее время не существует общепринятой точки зрения на физические механизмы, вызывающие эффект Мпембы. В итоге вопрос о том, почему вода, которой предварительно сообщили дополнительную тепловую энергию, замораживается быстрее холодной, пока остается открытым.

В данной работе впервые исследуется заморозка капель воды, подвергаемых импульсно-периодическому контактному воздействию плазмой наносекундных искровых разрядов. В этих опытах каплям воды также сообщалась дополнительная энергия при их контакте с плазмой разрядов.

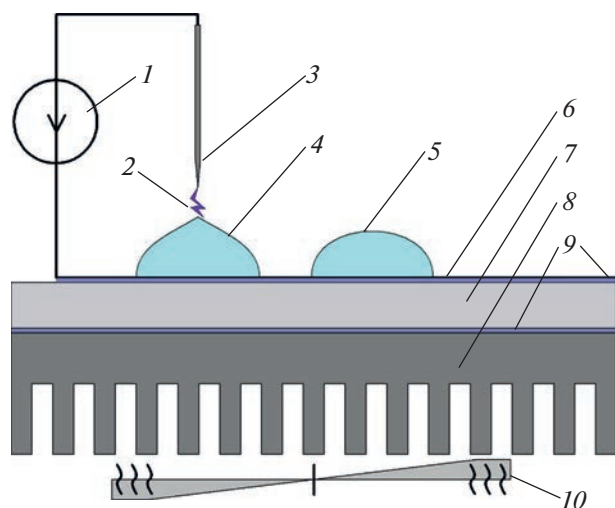
Определенным мотивом к подобным исследованиям явились недавние работы [14–16], в которых исследовались гидродинамические и физико-химические процессы в каплях жидкостей под действием искровых разрядов. В них и в ряде других работ, в частности, было найдено, что плазма может играть роль сурфактанта для жидкостей, т.е. в результате контакта с жидкостью плазма способна существенно изменять силы поверхностного натяжения [14, 16], приводить в движение капли вдоль подложки [15–17], плазма также стимулирует в жидкостях так называемый плазменно-капиллярный эффект [16, 18, 19]. К тому же плазма может влиять и на морфологию кристаллизации солей при высыхании капель солевых растворов [20].

Ниже показано, что капли воды, подвергшиеся импульсно-периодическому воздействию плазмой наносекундных искровых разрядов, замерзают раньше, нежели капли без такого воздействия. Таким образом, здесь был обнаружен плазменный аналог эффекта Мпембы.

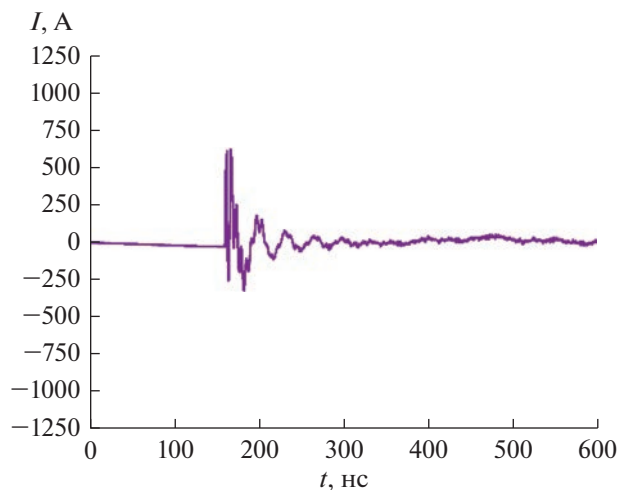
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Используемое оборудование*

Для проведения исследований был собран специальный стенд, схема которого показана на рис. 1. Основу стенда составляет термоэлектриче-



**Рис. 1.** Схема экспериментального стенда: 1 – генератор импульсов, 2 – канал искрового разряда, 3 – игольчатый электрод, 4 – капля воды, подвергаемая действию искровых разрядов, 5 – контрольная капля воды, 6 – алюминиевая фольга, 7 – термоэлемент Пельтье, 8 – тепловой радиатор, 9 – слой термокля, 10 – вентилятор.



**Рис. 2.** Осциллограмма импульса тока проводимости искрового разряда.

ский преобразователь – элемент Пельтье марки ТЕС1-12706. При подключении к нему источника постоянного напряжения 12 В с током 6 А одна из поверхностей элемента охлаждается, а другая нагревается. Размер охлаждаемой поверхности –  $4 \times 4 \text{ см}^2$ . Для устойчивой работы на нагреваемой поверхности элемента устанавливался тепловой радиатор с вентилятором для отвода тепла. На охлаждаемой поверхности элемента закреплялась алюминиевая фольга толщиной 15 мкм. Для надежного термодоконта между фольгой и охлаждаемой поверхностью элемента наносился слой термокля толщиной 200 мкм. Было измерено,

что свободная поверхность фольги в стенде охлаждается от  $20^\circ\text{C}$  до  $-8^\circ\text{C}$  примерно за 20 с с момента включения элемента.

В экспериментах на горизонтальную поверхность фольги наносились две капли воды. Над одной из двух капель закреплялся искровой электрод в форме стальной иглы так, чтобы зазор между верхней точкой капли и острием иглы был величиной 2–5 мм. Диаметр цилиндрической части иглы – 0.5 мм. Другим электродом искрового промежутка служила алюминиевая фольга. Капля воды, над которой отсутствовал игольчатый электрод, считалась контрольной.

К электродам подключался генератор импульсов. В качестве генератора импульсов использовалась бытовая электрозажигалка “Iskorka-6” трансформаторного типа, которая выдает непрерывную последовательность наносекундных импульсов высокого напряжения (до 15 кВ). Импульсы следуют с частотой 20 Гц. При подключении к выходу генератора нагрузки в виде искрового промежутка, в цепи возникают импульсы тока разряда с амплитудой до 600 А. Типичная осциллограмма импульса тока проводимости одного разряда показана на рис. 2. В итоге электрическая энергия, высвобождаемая в одном импульсе, оценена величиной в несколько десятков мДж.

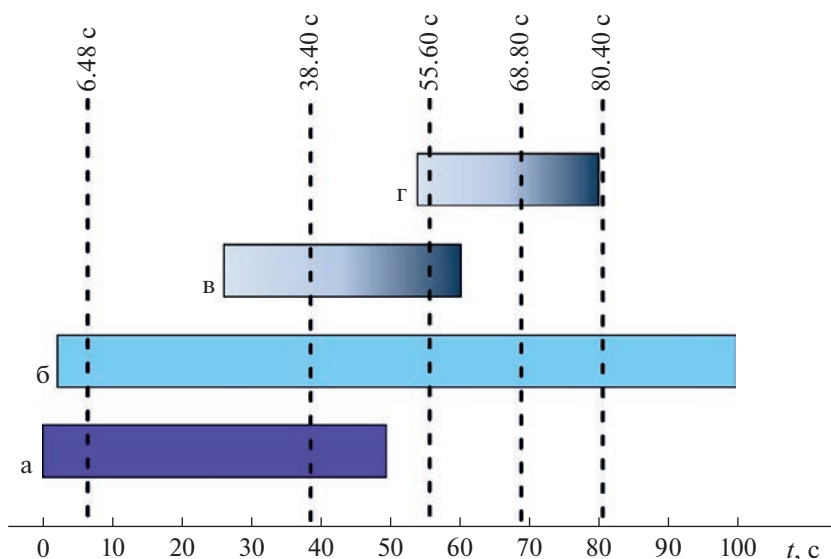
Исследования проводились в помещении при комнатной температуре  $20^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении – 750 Тор. Приведенные далее результаты были повторены не менее 10 раз.

#### Методика наблюдения

Визуализация разрядов и фотографирование высохших капель осуществлялись с помощью ручного цифрового микроскопа Celestron (Model 44302-A). Последовательность действий была такова: сначала на фольгу наносились капли, затем производилась фокусировка оптики микроскопа на капли. Затем включалась видеозапись.

Спустя 3 с после начала видеозаписи включался генератор искровых разрядов, а затем еще после 3 с включался охлаждающий элемент. После того, как обе капли замерзли, все части стенда – элемент, источник питания искровых разрядов и видеозапись, выключались. Типичная длительность записи одного эксперимента до замерзания составляла до 100 с. Отметим, что искровые разряды прекращались раньше момента отключения всех систем, т.к. в процессе замораживания напряжение на искровых электродах становилось недостаточным для пробоя вследствие частичного обледенения капли.

Визуализация показала, что замораживание капель в наших экспериментах происходило по известному из литературы сценарию [21, 22]: сначала со дна капли отрывался плоский фронт за-



**Рис. 3.** Временная диаграмма замерзания капель воды: а — диапазон времени следования искровых разрядов; б — диапазон времени визуализации; в — диапазон времени замерзания капли воды, подвергаемых действию искровых разрядов; г — диапазон времени замерзания контрольной капли; вертикальные штриховые линии соответствуют кадрам видеозаписи рис. 4.

твердевания, который со средней скоростью примерно 0.07 мм/с поднимался вверх, а затем, когда фронт доходил до вершины капли, на ней образовывался характерный острый выступ. Момент времени рождения выступа свидетельствовал, что капля полностью превратилась в лед. Таким образом, момент времени отрыва плоского фронта затвердевания мы принимали за начало процесса замерзания, а момент образования острого выступа на вершине капли мы принимали за момент завершения замерзания капли. Похожие экспериментальное оборудование и методика изучения временной динамики замерзания капель были использованы в [23].

#### Результаты наблюдения

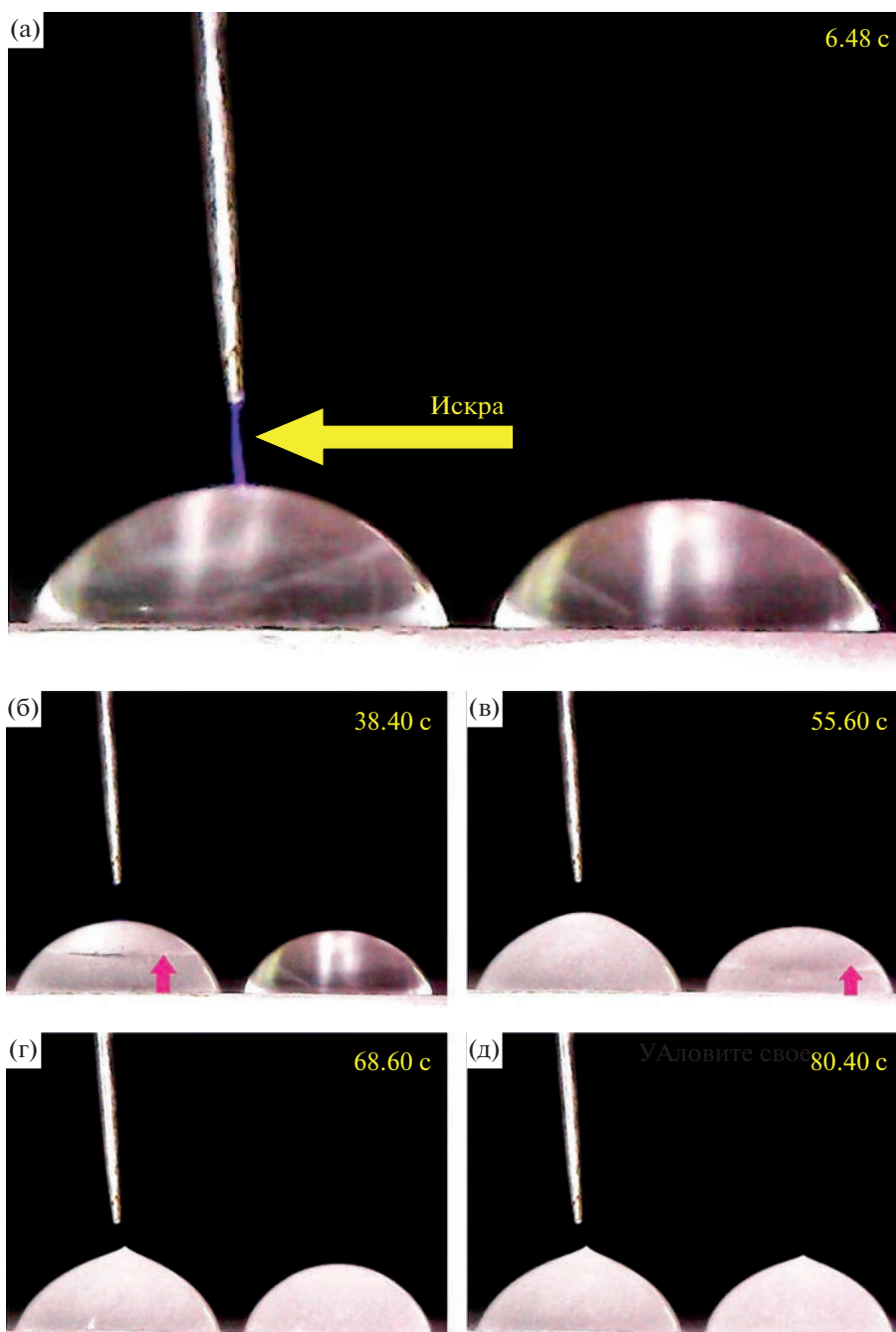
Наблюдения за каплями выявили, что капли воды, подвергшиеся импульсно-периодическому воздействию наносекундных искровых разрядов, замерзают раньше, нежели капли без такого воздействия. Регистрируемое время опережения замерзания обработанных плазмой капель по сравнению с замерзанием контрольных капель составляло в разных экспериментах от 15 до 25 с.

На рис. 3 приведена одна из временных диаграмм процесса наблюдения, которая весьма типична. На ней отмечены моменты времени включения разрядов и охлаждения, моменты начала и завершения замерзания капель, а также моменты времени, в которые взяты отдельные кадры типичной видеозаписи процесса. Эти кадры, иллюстрирующие отдельные фазы диаграммы рис. 3, представлены на рис. 4. Прокомментируем рис. 3

и 4. Длительности процесса затвердевания обеих капель по данным нескольких экспериментов оказались почти одинаковы с разбросом  $\pm 20\%$ , что соответствует примерно равной скорости движения фронта затвердевания. Этот разброс, в основном, был обусловлен неодинаковостью размеров капель.

Тем не менее, левая капля, на которую воздействовала плазма разряда, сообщая капле некоторую энергию, всегда начинала затвердевать существенно раньше контрольной правой капли (на рис. 3 — примерно на 32 с) и завершала свое затвердевание также раньше правой капли примерно на 24 с. Найденное опережение можно трактовать как плазменный аналог эффекта Мпембы.

На рис. 4а показано начальное состояние капль, над одной из которой — левой — видно свечение плазмы искрового разряда. На рис. 4б показан кадр видеозаписи, на котором видно, что в левой капле, на которую воздействовали плазмой разряда, поднимается фронт затвердевания, в то время как в правой контрольной капле такого фронта еще нет. Таким образом, процесс затвердевания в капле, обработанной плазмой, начался раньше, чем в контрольной капле. Заметим также, что левая капля на этом кадре уже помутнела в результате затвердевания, в то время как правая капля осталась прозрачной, т.к. затвердевания еще нет. Кадр на рис. 4в показывает, что теперь уже в правой капле возник и начал подниматься фронт затвердевания, но к этому моменту времени фронт затвердевания в левой капле полностью прошел ее по высоте. На рис. 4г показано, что левая капля полностью замерзла, и на ее вершине



**Рис. 4.** Отдельные кадры видеозаписи процесса замерзания каплей, иллюстрирующие отдельные фазы замерзания каплей: (а) — начальное состояние каплей, стрелка указывает на канал искрового разряда; (б) — движение фронта затвердевания в левой капле (показано стрелкой); (в) — движение фронта затвердевания в правой контрольной капле (показано стрелкой); (г) — образование выступа на вершине левой капли после ее полного замерзания; (д) — образование выступа на вершине правой контрольной капли после ее полного замерзания.

образовался острый выступ. И только в конце всего процесса, спустя примерно 20 с, такой же выступ возник и на правой капле (рис. 4д).

Таким образом, процесс затвердевания капли, подверженной искровым разрядами, начинается и завершается существенно раньше аналогичных процессов в контрольной капле.

## ДИСКУССИЯ

Дадим возможное объяснение наблюдаемому плазменному эффекту Мпембы. Известно, что при контакте плазмы с жидкостью или твердым телом на их поверхность выпадают заряженные частицы — электроны и ионы [24, 25], при этом электроны выпадают в гораздо большем количе-

стве, чем ионы, вследствие большой разницы в подвижностях электронов и ионов в плазме. Заряженные частицы, как и другие образовавшиеся под действием плазмы частицы, поглощаются и диффундируют вглубь конденсированного вещества [26].

Если таким поглощаемым веществом является полярная жидкость, например, вода, то заряженные частицы поляризуют вокруг себя воду, формируя сольватированные (в случае воды – гидратированные) электроны и ионы [16, 27, 28]. Возникновение фракции гидратированных заряженных частиц в воде при контакте ее с низкотемпературной плазмой было неоднократно подтверждено экспериментально [29, 30]. Кулоновское взаимодействие между гидратированными заряженными частицами снижает поверхностную энергию воды, и тем самым уменьшается поверхностное натяжение. Этим объясняется, например, действие плазмы на жидкость, аналогичное действию сурфактанта [14–17].

Гидратированные электроны, представляющие собой по структуре кластеры молекул воды, могут выполнять и роль центров затвердевания (центров кристаллизации) при охлаждении и стимулировать раннее объемное затвердевание. Важная роль центров кристаллизации на длительность процесса замерзания воды в эффекте Мпембы отмечена в [5]. Таким образом, генерация гидратированных заряженных частиц в капле воды при контакте капли с плазмой искрового разряда, которые являются центрами кристаллизации, можно объяснить наблюдаемый здесь плазменный эффект Мпембы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально исследовалась пространственно-временная динамика замерзания сидящих на горизонтальной подложке капель воды при воздействии на них импульсно-периодической последовательности наносекундных искровых разрядов. Для экспериментов был создан специальный стенд на базе термоэлектрического элемента Пельтье. Визуализация процесса замерзания производилась с помощью ручного микроскопа.

Длительность процесса полного замерзания капель в созданном стенде не превышала 100 с. Было обнаружено, что капли, подвергаемые действию искровых разрядов, замерзают значительно раньше, чем капли без разрядов. Отмечена аналогия наблюдаемых процессов с известным эффектом Мпембы.

Дается качественное объяснение наблюдаемому эффекту: быстрое замерзание может быть связано гидратированным электронам, образующимся при контакте воды с плазмой и играющим роль центров кристаллизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mpemba E.B., Osborne D.G.* // Phys. Educ. 1969. V. 4. № 3. P. 172.
2. *Bechhoefer J., Kumar A., Chétrite R.* // Nature Rev. Phys. 2021. V. 3. № 8. P. 534.
3. *Tang Z., Huang W., Zhang Y., Liu Y., Zhao L.* // InfoMat. 2022. P. e12352.
4. *Geng M.* // Amer. J. Phys. 2006. V. 74. № 6. P. 514.
5. *Olmo A., Baena R., Risco R.* // Int. J. Refrigeration. 2008. V. 31. № 2. P. 262.
6. *Esposito S., De Risi R., Somma L.* // Phys. A. 2008. V. 387. № 4. P. 757.
7. *Katz J.I.* // Amer. J. Phys. 2009. V. 77. № 1. P. 27.
8. *Vynnycky M., Mitchell S.L.* // Heat Mass Transfer. 2010. V. 46. № 8–9. P. 881.
9. *Brownridge J.D.* // Amer. J. Phys. 2011. V. 79. № 1. P. 78.
10. *Vynnycky M., Maeno N.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. № 21–22. P. 6238.
11. *Vynnycky M., Maeno N.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. № 23–24. P. 7297.
12. *Takada S., Hayakawa H., Santos A.* // Phys. Rev. E. 2021. V. 103. № 3. P. 032901.
13. *Biswas A., Prasad V.V., Rajesh R.* // Europhys. Lett. 2021. V. 136. № 4. P. 46001.
14. *Dubinov A.E., Kozhayeva J.P., Lyubimtseva V.A., Selemir V.D.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2017. V. 45. № 12. P. 3094.
15. *Dubinov A.E., Kozhayeva J.P., Lyubimtseva V.A., Selemir V.D.* // Magnetohydrodynamics. 2018. V. 54. № 3. P. 261.
16. *Dubinov A.E., Kozhayeva J.P., Lyubimtseva V.A., Selemir V.D.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 271. № 1. P. 101986.
17. *Dubinov A.E., Iskhakova D.N., Lyubimtseva V.A.* // Phys. Fluids. 2021. V. 33. № 6. P. 061707.
18. *Дубинов А.Е., Кожяева Ю.П., Селемир В.Д.* // Теплофиз. Выс. Темп. 2018. Т. 56. № 3. С. 469.
19. *Дубинов А.Е., Любимцева В.А.* // Электр. Обработка Мат. 2022. Т. 58. № 4. С. 51.
20. *Дубинов А.Е., Любимцева В.А.* // ХВЭ. 2019. Т. 53. № 1. С. 3.
21. *Zhang X., Liu X., Min J., Wu X.* // Appl. Thermal Eng. 2019. V. 147. № 1. P. 927.
22. *Zhao Y., Yang C., Cheng P.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. № 14. P. 141602.
23. *Singh D.P., Singh J.P.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 24. P. 243112.
24. *Альтеркоп Б.А., Дубинова И.Д., Дубинов А.Е.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 1. С. 197.
25. *Федоров В.А.* // Физ. Плазмы. 2014. Т. 40. № 10. С. 946.
26. *Пискарев И.М.* // ХВЭ. 2021. Т. 55. № 2. С. 145.
27. *Харт Э., Анбар М.* // Гидратированный электрон. М: Атомиздат, 1973.
28. *Herbert J.M., Coons M.P.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2017. V. 68. № 1. P. 447.
29. *Gopalakrishnan R., Kawamura E., Lichtenberg A.J., Lieberman M.A., Graves D.B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. № 29. P. 295205.
30. *Martin D.C., Bartels D.M., Rumbach P., Go D.B.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. № 3. P. 03LT01.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 541.6+539.189.2

# О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЗИТРОННОГО И СОРБЦИОННОГО МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. П. Шантарович<sup>а</sup>, \*, В. Г. Бекешев<sup>а</sup>, И. Б. Кевдина<sup>а</sup>, В. В. Густов<sup>а</sup>, Э. В. Белоусова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: shant@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Для ряда полимеров с аморфной (полиэфиримиды PEI) и аморфно-кристаллической (полифениленоксиды PPO) структурой сравниваются данные о микропористости (распределения микропор по размерам) в диапазоне от нескольких ангстрем до нескольких нанометров, полученные путем измерений времени жизни позитронов (методика PALS) и путем измерений сорбции CO<sub>2</sub> (низкотемпературная сорбция газа LTGS). Оценки микропористости по данным аннигиляции позитронов и сорбции CO<sub>2</sub> сопоставлены с литературными данными о проницаемости этих материалов, полученными как из эксперимента, так и методом групповых вкладов. Обсуждаются найденные расхождения и их возможные причины.

**Ключевые слова:** позитрон, позитроний, аннигиляция, время локализации, нанопора, свободный объем, удельная поверхность, проницаемость, адсорбция, распределение по размерам, доплеровское уширение, аннигиляционная линия

DOI: 10.31857/S0023119323040137, EDN: QOVJRE

## ВВЕДЕНИЕ

Микропористость (распределение микропор по размерам) является важнейшей структурной характеристикой, определяющей проницаемость и селективность полимерных мембранных материалов [1]. Однако в настоящее время в науке нет экспериментальных методов, кроме аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (LTGS), из данных которых можно было бы извлечь эту информацию для аморфных полимерных материалов [2–6]. Использование этих методов имеет свои трудности, и состоят они в том, что данные обоих методов не являются прямыми. В случае аннигиляции позитронов исходной информацией для восстановления распределения пор по размерам является распределение во времени аннигиляционного излучения позитронов в исследуемом веществе, а в случае сорбции распределение пор восстанавливается по изотерме сорбции газа с помощью одной из теоретических моделей [4–6].

Сравнение результатов восстановления распределения пор по размерам из экспериментальных данных двух видов служит верификации процедуры восстановления и выявляет особенности каждого из методов. В данной работе мы сопоставляем результаты PALS и LTGS по аморфно-кристаллическому поли(2,6-диметилфенилен ок-

сид-1,4) PPO [7–9], а также результаты для ряда полиэфиримидов (PEI) [10], в данном случае на основе диаминов.

## ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Методом дифракции рентгеновских лучей показано [7, 8], что строение пленок и порошков PPO можно представить, как полимер-полимерный нанокомпозит, являющийся высококонцентрированной дисперсией низкоплотных кристаллитов размером не более 7 нм в более плотной аморфной фазе. Структурную формулу элемента полимерной цепи PPO (на вставке) вместе с результатами сорбционных экспериментов (изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> при 273 К и распределения пор по размерам PSD) для аморфизованного и одного из аморфно-кристаллических образцов (PPO-2) демонстрируют рис. 1, 2.

Структура изученных PEI показана на рис. 3. Причем в верхней части приводится основной элемент (6FQDTBDA), а ниже – структурные элементы вставки “Ar”, соответственно: 6FDA, OPDA, BTDA, BPADA. Таким образом, один из исследованных в работе образцов, например, будет обозначен как 6FQDTBDA-BTDA. На рис. 3 показана также структура одного из PEI, “Каптона”.

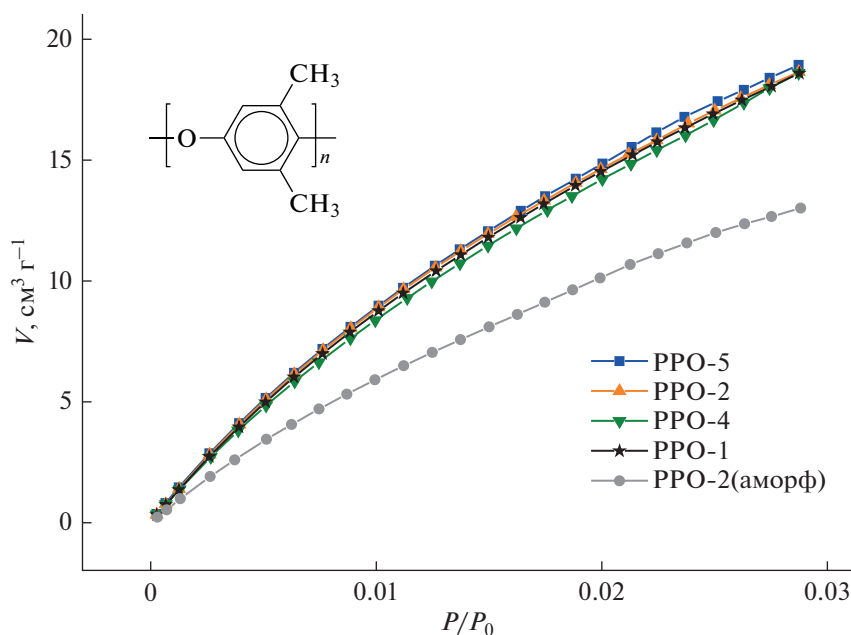


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  для пленок PPO.

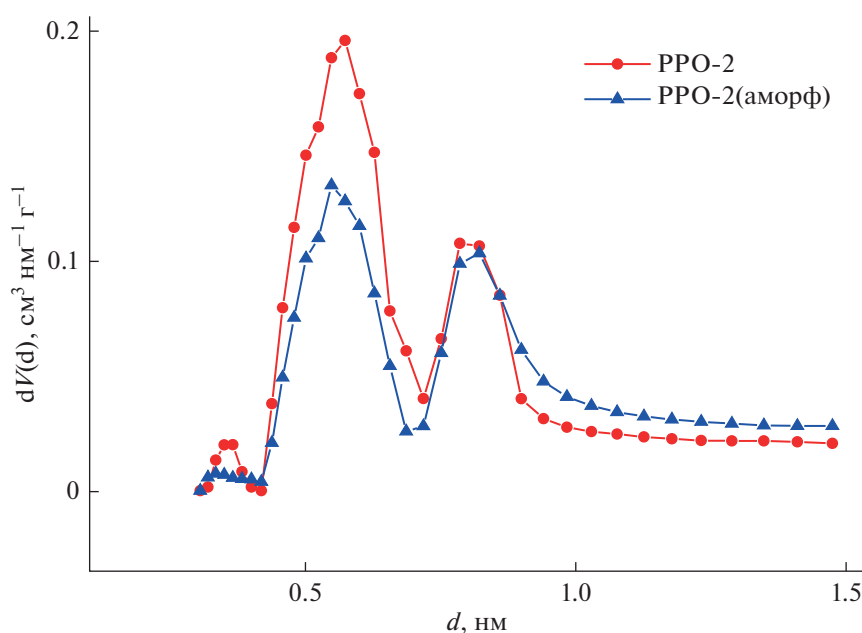


Рис. 2. Распределение микропор по размерам (ширина  $d$ , нм) в исходной и аморфизованной пленках PPO-2.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### Аннигиляционный спектрометр времени жизни позитронов (PALS)

Детали позитронных экспериментов и особенности методики описаны в литературе [2, 3, 11, 12]. Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC (USA) с радиоактивным источником позитронов  $^{44}\text{Ti}$ , являющийся удобной аль-

тернативой известному изотопу  $^{22}\text{Na}$ , и буферным устройством ORTEC-TRUMP-PCI-2K. Разрешающая способность спектрометра (FWHM), полная ширина на полувысоте кривой мгновенных совпадений гамма-квантов от радиоактивного источника  $^{60}\text{Co}$ , составляла 300 пс. Протяженность диапазона измерений времен жизни позитронов составляла 100 нс при цене одного канала 0.05 или 0.1 нс/канал. Суммарная по каналам ста-



**Таблица 1.** Параметры спектров времен жизни *орто*-позитрония в образцах РРО, соответствующие радиусы пор  $R_i$ , степень кристалличности  $C_{кр}$  и проницаемость ( $P$ , Баррер) по кислороду

| Образец     | $C_{кр}$ , % | $\tau_3$ , нс   | $R_3$ , Å | $I_3$ , %        | $\tau_4$ , нс   | $R_4$ , Å | $I_4$ , %        | $P(O_2)$ , Б [7, 9] |
|-------------|--------------|-----------------|-----------|------------------|-----------------|-----------|------------------|---------------------|
| РРО-2 аморф | 0            | $2.5 \pm 0.02$  | 3.28      | $27.78 \pm 0.10$ | —               | —         | —                | 14.3                |
| РРО-2       | 57.9         | $2.42 \pm 0.11$ | 3.21      | $20.35 \pm 1.30$ | $5.30 \pm 0.33$ | 4.89      | $9.87 \pm 1.47$  | 26                  |
| РРО-1       | 62.4         | $2.17 \pm 0.07$ | 3.01      | $12.43 \pm 0.38$ | $6.10 \pm 0.14$ | 5.23      | $10.67 \pm 0.48$ | 44                  |
| РРО-4       | 69.2         | $1.85 \pm 0.09$ | 2.71      | $8.74 \pm 0.28$  | $6.06 \pm 0.07$ | 5.22      | $18.29 \pm 0.39$ | 59                  |

**Таблица 2.** Сравнение позитронных данных для РЕИ (ширины пор  $D_3$ ,  $D_4$ ) с данными по проницаемости, измеренными  $P(O_2)_{изм}$  и полученными ( $P(O_2)_{оценка}$ ) [7, 9] методом модифицированных групповых вкладов

| Образец РЕИ | $\tau_3$ , нс | $I_3$ , % | $\tau_4$ , нс | $I_4$ , % | $D_3$ , нм | $D_4$ , нм | $\tau_4 \times I_4$ | $P(O_2)_{изм}$ , Баррер | $P(O_2)_{оцен}$ , Баррер |
|-------------|---------------|-----------|---------------|-----------|------------|------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| 6FODT-ODPA  | 1.6           | 6.2       | 5.7           | 1.4       | 0.50       | 1.04       | 7.8                 | 3.4                     | 8.89                     |
| -BTDA       | 2.0           | 3.0       | —             | —         | 0.58       | —          | —                   | 3.0                     | 7.71                     |
| -6FDA       | 1.0           | 4.1       | 2.7           | 4.7       | 0.32       | 0.70       | 12.6                | 12.0                    | 21.6                     |
| -BPADA      | 1.2           | 7.7       | 2.6           | 17.5      | 0.40       | 0.68       | 45                  | 3.9                     | 6.62                     |
| “Каптон”    | —             | —         | —             | —         | —          | 0.69       | —                   | 0.825                   | —                        |
|             |               |           |               |           |            | сорб       |                     |                         |                          |
| PIM-1*      | 1.2           | 8.2       | 6.3           | 17.8      | 0.40       | 1.08       | 112                 | 530–590                 | —                        |

Данные для известного мембранного материала PIM-1 даны для сравнения.

лучить распределение пор по размерам. Однако такое применение к полимерным мембранным материалам описано ранее, по нашим данным, лишь в работах Вебера [14] и Эльмехальми [15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Результаты экспериментов по образцам пленок полифениленоксидов РРО** представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Данные по степени кристалличности ( $C_{кр}$ ), проницаемости  $P(O_2)$  и аннигиляционные характеристики ( $\tau_4$ ,  $I_4$ ) явно коррелируют. Аморфизованная пленка (РРО-2)<sub>аморф</sub> с  $I_4 = 0$  отличается от всех остальных. Она меньше всех сорбирует и, следовательно, обладает наименьшей пористостью. Проницаемость растет с ростом степени кристалличности. Это — специфическая, уникальная особенность РРО, выявляемая позитронным и сорбционным методами, т.к. обычно аморфные материалы обладают большей пористостью, чем аморфно-кристаллические [7]. Разница данных PALS и LTGS состоит в том, что в аморфизованном образце полностью отсутствует вторая *орто*-позитрониевая компонента ( $\tau_4$ ,  $I_4$ ) (табл. 1), в то время как по сорбционным данным распределение все же остается бимодальным (рис. 2).

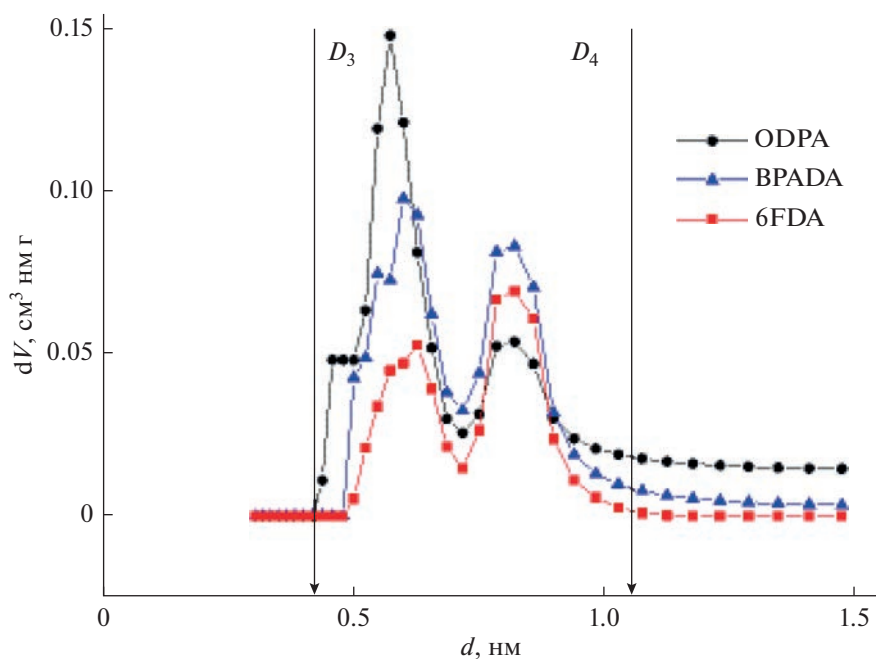
**Результаты позитронных и сорбционных измерений для РЕИ на основе диаминов** (формулы на рис. 3) приведены в табл. 2 и на рис. 4. В таблицу включены также данные по проницаемости соответствующих мембран, полученные авторами [7, 9] в ре-

зультате соответствующих измерений и путем расчета по теории групповых вкладов. Как видно из отмеченных цифр (табл. 2), теория и эксперимент (максимум проницаемости для 6ODT-6FDA) хорошо согласуются друг с другом. В то же время позитронные и сорбционные данные с ними не согласуются.

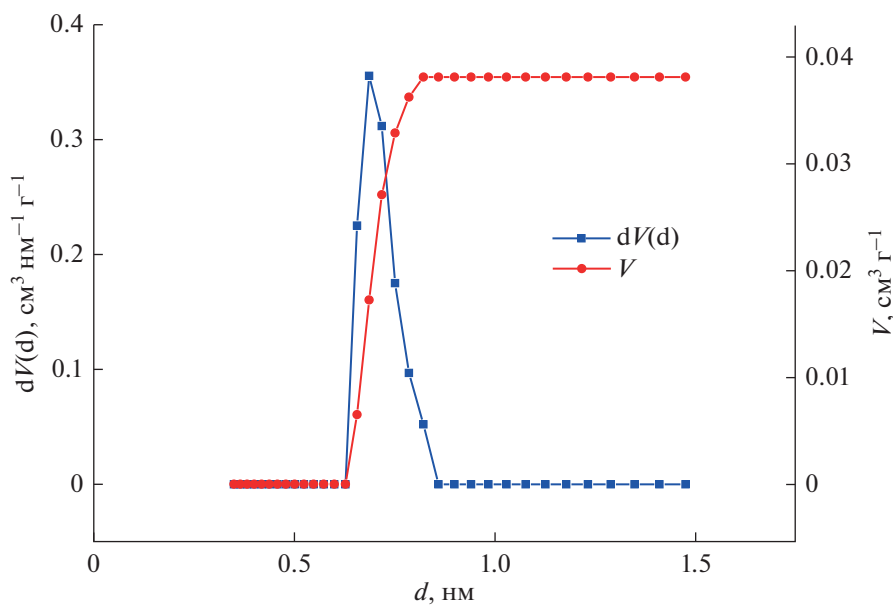
Наконец, к этому нужно прибавить результат по еще одному полиимиду, а именно “Каптону”, в котором методом аннигиляции позитронов поры вообще не наблюдаются. Это видно из полного отсутствия долгоживущих компонент в этом образце ( $I_3$  и  $I_4$  равны нулю). Полученный результат в аннигиляции позитронов не является новым. Именно поэтому из пленки “Каптона” иногда делают покрытия для радиоактивных источников позитронов. Однако новым является сопоставление с сорбционными данными для  $CO_2$ , согласно которым микропоры в “Каптоне” присутствуют. Причем, МС и DFT методы обработки дают объем пор  $0.038 \text{ см}^3/\text{г}$ . Удельная поверхность  $107.21 \text{ м}^2/\text{г}$ , ширина пор  $0.686 \text{ нм}$ . Проницаемость “Каптона” по кислороду наименьшая для исследованных нами материалов:  $0.825$  Баррер. Впервые для МС метода распределение оказывается унимодальным (рис. 5).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несомненным результатом данного исследования является наблюдение для большинства РРО и РЕИ образцов мультимодального (в данном



**Рис. 4.** Распределение свободного объема по размерам пор (ширина  $d$ , нм) по методу низкотемпературной сорбции диоксида углерода для PEI на основе диамин 6FQDTBDA (-ODPA, -6FDA, -BPADA).  $D_3$ - и  $D_4$ -положения пиков (ширины пор) распределения по позитронным данным.



**Рис. 5.** Распределение пор по размерам в “Каптоне” по модели Монте-Карло. Объем пор =  $0.038 \text{ cm}^3/\text{г}$ ; удельная поверхность  $107.207 \text{ м}^2/\text{г}$ ; ширина пор  $0.686 \text{ нм}$ ; проницаемость по кислороду  $0.825 \text{ Баррер}$ .

случае бимодального) распределения микропор по размерам как по позитронным, так и по сорбционным данным. Это можно рассматривать в качестве подтверждения представлений о гетерогенности и “локальной жесткости” структуры [1, 18] изученных полимеров. В некоторых случаях есть разногласия по числу компонент. Например,

в  $(\text{PPO-2})_{\text{аморф}}$  и 6FODT-BTDA (табл. 1, 2) по данным PALS распределение унимодально (наблюдается одно *орто*-позитрониевое время жизни  $\tau_3$ , соответствующее одному среднему радиусу пор  $R_3$ ). В то же время по данным LTGS распределение бимодально (рис. 4). Такое несоответствие можно понять, если учесть, что локализация ато-

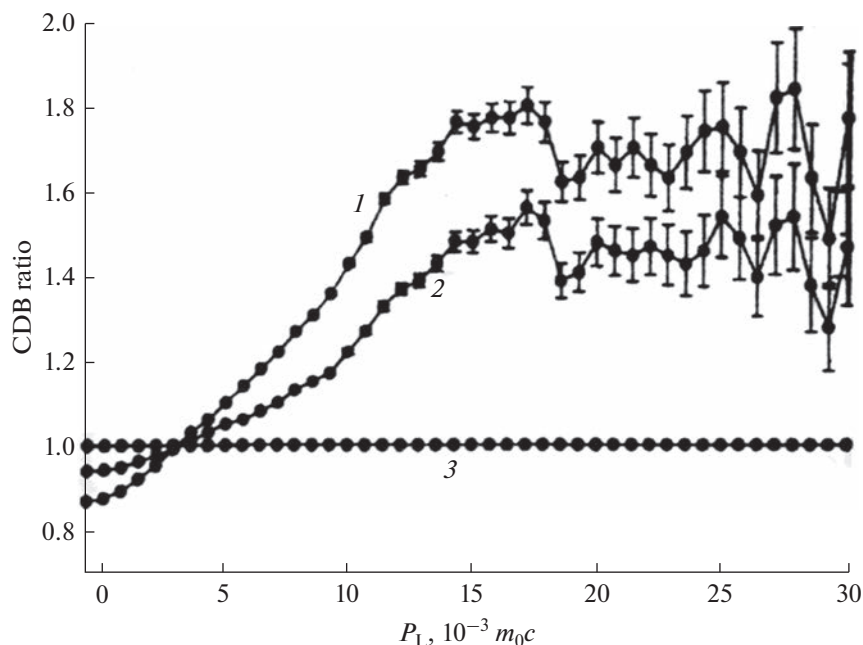


Рис. 6. Отношение CDB спектров “Каптон”/полиэтилен — кривая (1), PEI 304/PE — (2), PE/PE — (3) [16].

ма позитрония (нелокализованный атом “квази-позитрония” [6]) в поре требует конечного времени, тем большего, чем меньше концентрация пор. При этом увеличивается вероятность аннигиляции в нелокализованном состоянии или в порах меньшего размера. При этом позитроний “не видит” поры второй группы. Это обстоятельство рассмотрено в работе [6], где диффузионная длина нелокализованного позитрония  $L_{Ps}$  сравнивается со средними расстояниями между порами, отнесенными к первой и второй *орто*-позитрониевым компонентам ( $I_3$ ,  $\tau_3$  и  $I_4$ ,  $\tau_4$ ). Тогда можно записать условие наблюдения методом PALS только одной компоненты  $I_3$ ,  $\tau_3$  при наличии двух сорбционных пиков:

$$[v_3/(\rho V_3)]^{1/3} < L_{Ps} < [v_4/(\rho V_4)]^{1/3}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность полимера,  $V_3$  и  $V_4$  можно определить из перегиба кривой кумулятивного свободного объема [6] по сорбционным данным. Величины  $v_3$  и  $v_4$  — средние объемы отдельных пор первой и второй группы, найденные по положениям пиков распределений, подобных показанным на рис. 4. В работе [6] на примере полинорборненов показано, что соотношение (1) вполне может быть удовлетворено при характерных для коэффициентов диффузии нелокализованного позитрония значениях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Есть еще одно обстоятельство, которое влияет на представление о пористости ряда полимеров по позитронным данным. Оно проявляется на

примере полиимидов, в особенности в “Каптоне”, по доплеровскому *уширению* аннигиляционной линии, и состоит в конкурирующем с образованием позитрония эффекте аннигиляции позитронов на электроотрицательных атомах кислорода, сопряженных с ароматическими циклами или в пятичленном цикле “Каптона” (рис. 3). В результате в последнем случае позитроний вообще отсутствует ( $I_3$ ,  $I_4 = 0$ ), хотя проницаемость “Каптона” по кислороду  $P(O_2)^{Capt} = 0.825$  Баррер существенно выше, чем, например, для полиметилметакрилата ( $P(O_2)^{PMMA} = 0.1$  Баррер), где интенсивность образования *орто*-позитрония  $I_3 = 25\%$ .

Величина *уширения* определяется характерным импульсом  $P_L$  валентных электронов атомов, на которых происходит аннигиляция. *Уширение* выявляется методом совпадения сигналов от двух доплеровских детекторов аннигиляционной линии (Coincidence Doppler Broadening Spectrum CDBS) по отношению спектра CDB исследуемого вещества к спектру CDB некоторого стандарта, в состав молекулы которого кислород не входит. Так на рис. 6 показано отношение спектров CDB “Каптона” и полиимида PI304 [16, 19] к полиэтилену. Аннигиляция на электронах кислорода проявляется по интенсивному вкладу отношения CDB в области значений импульса  $P_L = (10\text{--}25) \times 10^{-3} m_0 c$ , где  $m_0$  — масса электрона.

В результате (табл. 2) получается расхождение в выборе образца PEI с максимальной пористостью (проницаемостью) по позитронным данным

(параметр  $\tau_4 \times I_4$ , -DPADA) с одной стороны и из непосредственных измерений проницаемости ( $P(O_2)_{изм} = 12$  Баррер, -6FDA) – с другой.

Наконец, очевидно, что сорбционный метод (LTGS) свободен от характерных для позитронного метода PALS осложняющих побочных эффектов ингибирования образования позитрония и возможной аннигиляции до локализации в поре. В этом смысле LTGS оказывается более чувствительным. Например, в “Каптоне” PALS не чувствует пор вообще, тогда как LTGS методом они наблюдаются (рис. 5).

Однако в LTGS не все ясно с количественной обработкой данных. Использование методов Монте-Карло (GCMC) и функционала плотности (NLDFT) из комплекса программного обеспечения [13] для микропор приводит к неоднозначным результатам. Первый вариант впервые дает унимодальное распределение (рис. 5), в то время как в случае NLDFT распределение для “Каптона” бимодально (подобно рис. 4). Здесь необходимы дальнейшие исследования.

## ВЫВОДЫ

1. В работе методами PALS и LTGS ( $CO_2$ ) исследовано распределение микропор по размерам в аморфнокристаллическом полифенилен оксиде (PPO) и в аморфных полиэфиримидах (PEI).

2. Для PPO оба метода выявляют необычный эффект – более рыхлую микроструктуру (более крупные свободные микрообъемы) кристаллической фазы по сравнению с аморфной фазой и ее влияние на проницаемость материала.

3. Общей особенностью распределения микропор по размерам в исследованных материалах по данным PALS и LTGS является мультимодальность (бимодальность) распределения пор по размерам, что соответствует представлениям о “локальной жесткости” (микрогетерогенности) мембранных материалов.

4. Каждый из методов имеет определенные особенности, которые могут влиять на оценки пористости. В случае PALS это конечное время, необходимое для локализации атома позитрония в поре, а также возможное подавление образования атома позитрония полярными группами в полимерной цепи (“Каптон”). В случае LTGS-приближенный характер описания изотерм сорбции в полимерах наборами стандартных изотерм в методах функционала плотности (NLDFT) и Монте-Карло (GCMC). Комбинация методов полезна для выявления корректного описания распределения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P. In: Membrane Gas Separation. Ed. by Y. Yampolskii and B. Freeman. 2010. P. 29.
2. Mogensen O.E. 1995. Positron Annihilation in Chemistry. Eds: V.I. Goldanskii, E.P. Schaeffer. (Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag) 66.
3. Rudel M., Krause J., Ratzke K., Faupel M., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Dlubek G. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 788.
4. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba, Gawdzik B., Charnas B. // Applied Surface Science. 2005. V. 252. P. 612.
5. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Густов В.В., Белоусова Э.В., Кевдина И.Б., Новиков Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 267–273.
6. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Бермешев М.В., Возняк А.И. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 81–87.
7. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin V.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // Polymer. 2021. V. 226. 123804.
8. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Bezgin D.A., Ryzhikh V.E., Kostina J.V., Shantarovich V.P., Grunin L.Y. // Polymer. 2022. V. 14. № 1.
9. Auriemma F., Daniel C., Golla M., Nagedra B., Rizzo P., Tarallo O., Guerra G. // Polymer. 2022. 258. 125290.
10. Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Луначев Д.Ю., Лазаков Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П. // Высок. омол. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566.
11. Weber M.H., Lynn K.G. Positron Porosimetry. In: Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry. Eds. Jean Y.C., Mallon P.E., Schrader D.M. New Jersey-London-Singapore-Hong ader D.M. New Jersey Kong: World Scientific, 2003. P. 167–211.
12. Shantarovich V.P. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2008. V. 46. P. 2485.
13. NOVWIN2 V. 2. 1. Operating Manual / Quantachrome Instruments. 2004.
14. Weber J., Najjyng Du, Guiver M.D. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 1763–1767.
15. Elmehalmey W.A., Azzam R.A., Hassan Y.S., Alkordi M.H., Madkour T.M. // ACS OMEGA 2018. V. 3. P. 2757.
16. Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Gustov V.W. // Radiation Physics and Chemistry. 2003. V. 67. P. 15–23.
17. Nagai Y., Nonaka T., Hasegawa M., Kobayashi Y., Wang C.L., Zheng W., Zhang C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 17. P. 11863.
18. Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. С. 1510–1523.
19. Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Ito Y., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. // Rad. Phys. and Chem. 2005. V. 73. № 1. P. 45–53.

## ВЛИЯНИЕ СУБДОЗ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СРЕДНЕВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.)

© 2023 г. Е. Н. Сурнина<sup>а, \*</sup>, А. А. Буренина<sup>а</sup>, Т. П. Астафурова<sup>а</sup>, С. И. Михайлова<sup>а</sup>,  
Э. А. Соснин<sup>а, b</sup>, Т. С. Пак<sup>а</sup>, В. А. Панарин<sup>b</sup>, С. А. Нужных<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

<sup>b</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), пр. Академический, 2/3, Томск, 634055 Россия

\*E-mail: ensurnina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Выполнены многолетние полевые исследования влияния предпосевной обработки семян яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) УФБ-излучением ХеСІ-эксилампы на посевные качества семян и продуктивность растений. Определены особенности морфогенеза на различных этапах роста и развития растений пшеницы. Выявлена субдоза воздействия, повышающая урожайность культуры. Проведенные исследования доказывают перспективность введения обработки УФБ-излучением в пул современных агротехнологий.

**Ключевые слова:** *Triticum aestivum* L., гормезис, предпосевное облучение семян, УФБ-излучение, морфогенез, продуктивность, урожайность, качество зерна

**DOI:** 10.31857/S0023119323030142, **EDN:** KIAOOQ

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что действие того или иного стрессового фактора на биологические объекты существенно зависит как от самого объекта, так и от природы и дозы действующего фактора. Причем зависимость эффекта от величины дозы имеет немонокотонный характер. Впервые это заметили авторы работы [1], где на семена растений (пшеница, бобовые, ячмень) действовали рентгеновским излучением и было найдено, что при уменьшении дозы до умеренных значений (т. н. субдозы) неблагоприятное влияние физического фактора, напротив, оказывает стимулирующее воздействие на растения. Впоследствии это явление, обусловленное действием любого стрессового фактора, было названо гормезисом [2]. В настоящее время гормезис трактуют как двухфазную зависимость доза-эффект, при которой субдозы действующего фактора оказывают стимулирующее (положительное) влияние на биологический объект, а высокие дозы фактора оказывают ингибирующее воздействие [3]. В настоящее время для обозначения этого явления также применяется иностранный термин “priming” или закалка [4].

Гормезис проявляет себя и через химические, и через физические факторы воздействия [5]. В

нашем эксперименте мы рассмотрим явление гормезиса для случая, когда действующим фактором является ультрафиолетовое излучение Б-типа ( $290 < \lambda < 320$  нм) или УФБ-излучение. В общем лучистом потоке его доля в естественных условиях солнечного освещения поверхности Земли составляет не более 1.5% [6]. Фактически, это означает, что поверхности планеты достигают субдозы УФБ-излучения, что стало основой гипотезы Э.А. Соснина, сформулированной в 2003 г. о том, что такое воздействие может быть эффективным для развития растений. Последующая проверка гипотезы на различных культурах подтвердила ее обоснованность в приложении как к семенам различных культур (лен, огурцы, пшеница, салат), так и к саженцам и черенкам (виноград, яблоня, кедр) растений [7–11].

Ранее мы сообщали о данных, полученных на предыдущих этапах исследований [9]. В настоящей статье обобщим полученные результаты завершающего цикла полевых работ по воздействию УФБ-излучения на продуктивность пшеницы, что позволит говорить о достоверном и воспроизводимом гормезисе субдоз УФБ-излучения.

**Таблица 1.** Влияние УФБ-излучения на урожайность зерна пшеницы по годам

| Год  | Урожайность зерна, г/м <sup>2</sup> |                        |              |
|------|-------------------------------------|------------------------|--------------|
|      | контроль                            | 0.5 Дж/см <sup>2</sup> | % к контролю |
| 2019 | 329.58 ± 8.44                       | 363.18 ± 8.06*         | 110          |
| 2020 | 245.61 ± 6.28                       | 258.31 ± 10.57         | 105          |
| 2021 | 440.67 ± 38.75                      | 496.11 ± 10.92*        | 112          |
| 2022 | 249.44 ± 10.42                      | 298.02 ± 7.84*         | 119          |

Знаком \* отмечены достоверные различия при  $p \leq 0.05$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полевые исследования по изучению влияния разовой предпосевной обработки семян низкодозовым УФБ-излучением на рост, развитие и продуктивность пшеницы были проведены в коллекционном питомнике лаборатории сельскохозяйственных растений на территории Учебно-экспериментального участка СибБС ТГУ (г. Томск). Согласно многолетним наблюдениям, климат Томской области резко континентальный, с влажным умеренно теплым летом и холодной снежной продолжительной зимой. Он характеризуется наличием поздних весенних и ранних осенних заморозков, ограничивающих и без того короткий период вегетации растений. Погодные условия вегетационного периода 2022 г. характеризуются как умеренно влажные и умеренно теплые. Сумма активных температур выше +10°C с мая по сентябрь 2032.4°C, сумма осадков за этот период — 278.9 мм. Гидротермический коэффициент Селянинова (ГТК) составил 1.38, который характеризует вегетационный период как умеренно влажный и умеренно теплый [12].

Объектом исследования являлись семена мягкой яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Ирень. Перед посевом семена однократно обрабатывали излучением ХеСI-эксилампы (модель BD\_P) в течение 120 и 60 с, что соответствовало энергетическим экспозициям (дозам) 0.5 и 0.25 Дж/см<sup>2</sup>. Эксилампа на рабочих молекулах ХеСI\* была разработана в лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) и обеспечивала интенсивную полосу излучения в диапазоне длин волн  $\lambda \sim 290\text{--}320$  нм с максимумом излучения на  $\lambda = 308$  нм и полушириной полосы  $\Delta\lambda_{1/2} = 1.9$  нм [13]. Контролем являлись семена, которые не подвергались УФ-облучению (УФО). Норма высева семян составила 600 шт./м<sup>2</sup>. Для каждого варианта были заложены деланки площадью 1 м<sup>2</sup> в 4-кратной повторности. Наблюдения за ростом и развитием растений проводились на протяжении всего вегетационного периода — от всходов до полной спелости (созревания).

Для оценки влияния УФО на процессы вегетации растений у всех образцов оценивались морфометрические параметры (высота растений и масса надземной части). Площадь листьев пше-

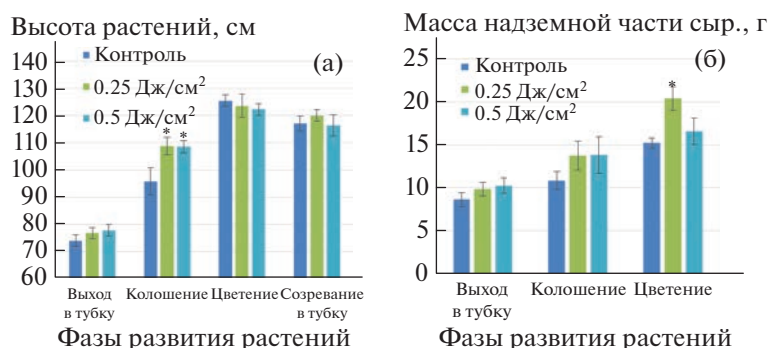
ницы определяли по линейным размерам листа, умноженным на расчетный коэффициент (для пшеницы — 0.67) [14]. Для определения сухой массы проростки высушивали в сушильном шкафу при 70°C до постоянной массы. Удельную поверхностную площадь листьев (УППЛ) рассчитывали, как соотношение сухой массы листьев к их площади. Качество зерна определяли на инфракрасном спектрофотометре Инфралюм ФТ-10 (Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

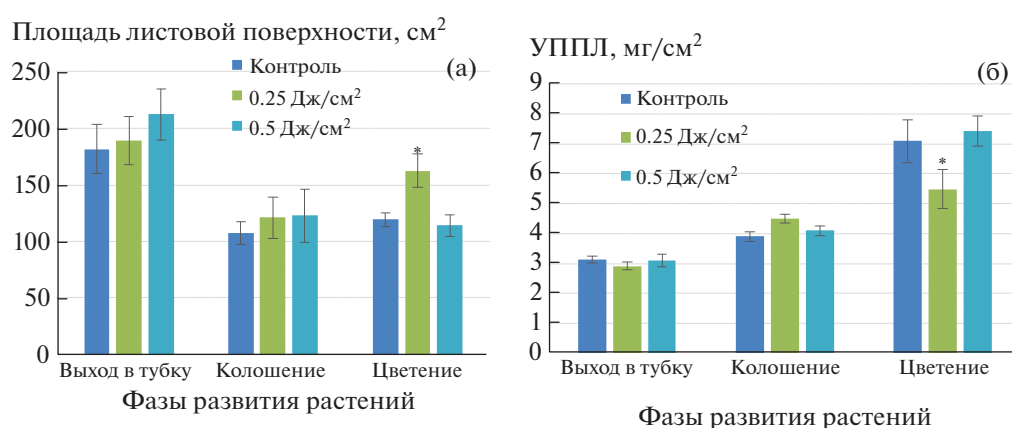
Проведенные многолетние исследования показали, что предпосевная обработка семян УФБ-излучением оказывает положительное влияние на урожайность зерна пшеницы, которая является основным показателем продуктивности растений. Метеорологические условия за годы исследования были различными по температурному режиму и влагообеспеченности почвы, что позволило всесторонне изучить действие субдоз УФО. Анализ данных за четыре года испытаний показал, что урожайность зерна при дозе 0.5 Дж/см<sup>2</sup> превышала контроль от 5 до 19% (табл. 1).

В условиях рынка важно получить высокую урожайность в сочетании с качеством зерна. Одними из основных показателей являются белок, который определяет пищевую ценность зерна и клейковина — по ее содержанию определяют хлебопекарное качество муки. По литературным данным известно, что существенное влияние на качество зерна оказывают экологические факторы, условия вегетационного периода, наследственные особенности сортов, а также взаимодействие между ними [15]. Наши исследования показали, что обработка семян УФ-излучением не оказала влияния на качество зерна пшеницы. Содержание белка и клейковины в разные годы полевых исследований достоверно не отличались от контроля и варьировали от 12 до 15% (белок) и от 22 до 29% (клейковина).

Дальнейшие исследования были направлены на изучение и сравнение влияния еще меньших доз УФБ-излучения на потенциальную продуктивность пшеницы по морфометрическим показателям. Подобная закономерность была нами обнаружена ранее при изучении воздействия малых доз



**Рис. 1.** Влияние уровня облученности ХеСl-эксилампой на высоту растений (а) и сырую массу надземной части (б) пшеницы. \* — достоверные различия между контролем и опытом при  $p \leq 0.05$ .



**Рис. 2.** Влияние уровня облученности ХеСl-эксилампой на площадь листовой поверхности (а) и УППЛ (б) пшеницы (2022 г.). \* — достоверные различия между контролем и опытом при  $p \leq 0.05$ .

импульсно-периодического рентгеновского излучения на качество семян и продуктивность пшеницы [16]. Так, сократив дозу УФО в 2 раза (до 0.25 Дж/см²) мы наблюдали увеличение значений по высоте растений и массе надземной части, которые были больше контроля почти на протяжении всей вегетации, максимальные значения массы надземной части в фазу цветения превышали контроль на 34% (рис. 1). Накопление биомассы в фазу цветения происходило, в основном, за счет прироста стеблей и колосьев. В опытном варианте 0.5 Дж/см² также отмечены увеличения показателей высоты растений в фазу выхода в трубку и колошения, а надземная масса превышала контроль на всех этапах онтогенеза.

В растительном мире индивидуальные размеры и быстрота роста массы отдельных растений более тесно коррелируют с площадью листьев, чем с интенсивностью их работы [17]. Из рис. 2а видно, как пропорционально надземной части (рис. 1б) увеличивалась площадь листьев, наибольшие значения были отмечены в фазу выхода в трубку, затем — за счет отмирания нижних листьев — суммарная площадь ассимилирующей по-

верхности растений снижалась. Так, в варианте 0.5 Дж/см² в фазу выхода в трубку отмечена тенденция к увеличению площади листьев, а в варианте 0.25 Дж/см² в фазу цветения значения площади листьев превышали контроль на 36%.

Важным параметром листового аппарата, характеризующим жизнедеятельность растений, является удельная поверхностная плотность листа (УППЛ). Некоторые морфологические показатели листьев находятся в тесной связи с интенсивностью фотосинтеза и УППЛ. Было установлено, что значения УППЛ в фазах выхода в трубку и колошения во всех вариантах были схожими и увеличивались в процессе онтогенеза, в фазу цветения в контроле и в варианте 0.5 Дж/см² значения были 7.1 и 7.4 мг/см², а в варианте 0.25 Дж/см² показатель снизился до 5.49 мг/см² (рис. 2б). Считается, что у растений с низким УППЛ — при более тонком листе — фотосинтез осуществляется эффективнее из-за снижения затрат на формирование листа и потерь световой энергии [18].

Полевые исследования 2022 г. показали, что урожайность зерна в опытных вариантах 0.25 и



**Рис. 3.** Влияние УФБ-излучения на урожайность и качество зерна пшеницы, 2022 г. \* — достоверные различия между контролем и опытом при  $p \leq 0.05$ .

0.5 Дж/см<sup>2</sup> составила 289.1 и 298.0 г/м<sup>2</sup>, что превышает показатели в контроле на 15.9 и 19.5% соответственно, при этом качество зерна не снизилось: содержание белка во всех вариантах составило 15%, содержание клейковины изменялось незначительно — от 28.8 до 29.8% (рис. 3).

Таким образом, предпосевная обработка семян пшеницы УФБ-излучением оказала стимулирующий эффект на морфогенез и продуктивность растений пшеницы с. Ирень. Переход на пониженные дозы (0.25 Дж/см<sup>2</sup>) облучения интенсифицирует развитие растений и не снижает урожайности культуры (в пределах погрешности измерений). С научной точки зрения найденные факты подтверждают явление гормезиса в наших условиях. С практической стороны эти факты следует учесть при проектировании аппаратуры для предпосевной обработки семян.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено стимулирующее действие малых доз ультрафиолетового средневолнового излучения ХеСІ-эксилампы (УФ-Б) на семена пшеницы. После однократной обработки семян субдозами 0.25 и 0.5 Дж/см<sup>2</sup> происходит увеличение морфометрических показателей, таких как высота растений, масса надземной части, площадь ассимилирующей поверхности листьев. Урожайность пшеницы при воздействии субдозами УФБ-облучения за четыре года полевых исследований увеличивалась в среднем на 11.5%, при этом не отмечено снижения качества зерна.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и частично в рамках Государственного задания ИСЭ СО РАН, проект № FWRM-2021-0014.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чехов В.П., Замараева И.К. // Труды Томского государственного университета. 1932. Т. 85. С. 23.
2. Southam C.M., Ehrlich J. // Phytopathology. 1943. № 33. P. 517.
3. Эйдус Л.Х. // Биофизика. 2005. Т. 50. № 4. С. 693.
4. Thomas D., Jos T.T., Puthur T. // Environmental and Experimental Botany. 2017. V. 138. P. 57.
5. De Sousa Araújo S., Paparella S., Dondi D. // Front Plant Sci. 2016. V. 7. P. 646.
6. Caldwell M.M., Teramura A.H., Tevini M. // Trends in Ecology & Evolution. 1989. V. 4. P. 363.
7. Бендер О.Г., Петрова Е.А., Зотикова А.П. и др. // Вестник ТГУ. 2006. № 67. С. 15.
8. Sosnin E.A., Chudinova Y.V., Victorova I.A. // Proc. SPIE (XII International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers) 98101K. 2015. V. 9810.
9. Соснин Э.А., Липатов Е.И., Скакун В.С. и др. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 98.
10. Баянов Е.О., Фадеева Ю.Ю., Лящева Л.В. и др. // Инноватика-2021: сб. материалов XVIII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (21–22 апреля 2022 г.) / Под ред. Солдатов А.Н.: Томск: СТТ, 2022. С. 126.
11. Лящева Л.В., Соснин Э.А., Лящев А.А. и др. // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2022. № 4(96). С. 179.
12. Погода и климат: справочно-информационный портал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 06.12.2022).
13. Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Панарин В.А. и др. Патент № 139005 РФ // МПК А01С1/00. 2014
14. Гродзинский А.М., Гродзинский Д.М. Краткий справочник по физиологии растений. К.: Наукова думка, 1973. 591 с.
15. Беденко В.П. Фотосинтез и продуктивность озимой пшеницы на юго-востоке Казахстана. Алма-Ата, Наука, 1976.
16. Буренина А.А., Астафурова Т.П., Сурнина Е.Н. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С. 321.
17. Поладова Г.Г. // Аграрная наука. 2011. № 12. С. 13.
18. Васфилов С.П. // Журнал общей биологии. 2011. Т. 72. № 6. С. 436.

УДК 541.14+544.18

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА ТРИПЛЕТНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

© 2023 г. С. В. Зеленцов<sup>а</sup>, Д. В. Овсянников<sup>а</sup>, \*, А. Пыслару<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
 “Национальный исследовательский нижегородский университет им. Н.И. Лобачевского”,  
 пр. Гагарина, 23, Н. Новгород, 603022 Россия

\*E-mail: ovsyannikov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

Рассматривается механизм переноса атома кислорода между молекулами нитросоединения и диметилсульфида в триплетном состоянии. Этот путь реакции может быть одним из возможных в реакции фотохимического окисления серосодержащего соединения. Квантово-химическое моделирование показало, что подобная реакция возможна, при этом обладает достаточно низкой энергией активации. Структуры переходных состояний реакции обладают практически одинаковым строением в различных растворителях. Вычисление спиновых плотностей и зарядов на атомах в переходных состояниях говорит в пользу того, что существенного разделения зарядов не наблюдается. Это также подтверждают вычисления активационных параметров реакции переноса кислорода при участии различных растворителей. При увеличении диэлектрической проницаемости среды растворителя энергии активации практически не меняются. Все полученные данные могут говорить в пользу радикального механизма переноса атома кислорода при участии триплетного нитросоединения.

**Ключевые слова:** нитросоединения, диметилсульфид, фотохимия, квантовая химия, триплетное состояние

DOI: 10.31857/S0023119323040162, EDN: QOBYZE

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

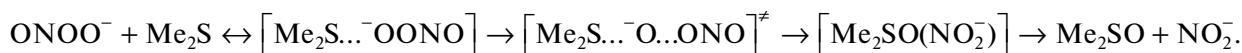
Хорошо известно, что нитросоединения (НС) под действием света легко переходят в одно из возбужденных синглетных состояний, и затем, благодаря интеркомбинационной конверсии (ИКК), легко переходят в триплетное состояние с квантовым выходом до 0.67 [1]. Наряду с этим фактом известно о сравнительно малых временах ИКК для некоторых НС [2].

Ранее нами в качестве фотохимических окислителей были предложены НС [3, 4]. Была предложена реакционная схема, включающая перенос атома водорода к молекуле НС в триплетном состоянии. Предполагалось, что эта реакция является радикальной. В пользу этого говорит квантово-химическое исследование, на основании которого получены структуры переходных состояний реакций с участием различных молекул НС и аминов. При этом, структура переходных состояний была примерно одинаковой. Кроме того, в работе [5] изу-

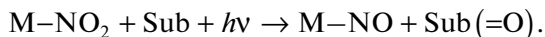
чался перенос электронной плотности с участием молекулы НС и сероводорода. Продемонстрировано, что переноса не происходит. Это может говорить о возможном участии радикалов в реакции. В рассмотрение не был включен вариант переноса атома кислорода от триплетного НС к молекуле субстрата.

В работе [6] описан пример фотохимического переноса атома кислорода посредством N-окисей. Наличие и большая роль ИКК в фотохимии нитрозосоединений, в частности, HNO и CH<sub>3</sub>NO, продемонстрированы в работах [7–9]. Она обеспечивает быстрый переход от <sup>3</sup>RNO к <sup>1</sup>RNO.

Согласно квантово-химическим расчетам [10, 11] в реакции Me<sub>2</sub>S с *cis*-ONOO<sup>–</sup> переносится атом О через равновесное образование комплекса [Me<sub>2</sub>S...ONOO<sup>–</sup>] и последующий разрыв связи О–О на скорость определяющей стадии



Недавно [12] появилась работа, в которой упоминается возможность протекания реакции



Авторы связывают перенос атома кислорода с превращением нитратов в молекулярный азот в растениях под действием солнечного света.

Анализ литературных источников приводит к необходимости подтверждения механизма пере-

носа атома кислорода в качестве одного из возможных способов фотохимического восстановления НС.

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы является изучение процесса переноса атома кислорода от молекулы НС в триплетном состоянии на атом серы. Нами предложена реакционная схема



где R — заместитель. В реакцию вступает триплетное НС и молекула диметилсульфида в основном состоянии. В результате переноса атома кислорода образуется молекула диметилсульфок-

сида и нитрозосоединение. В качестве заместителей были выбраны H, Me, Ph, а также замещенные производные бензола.

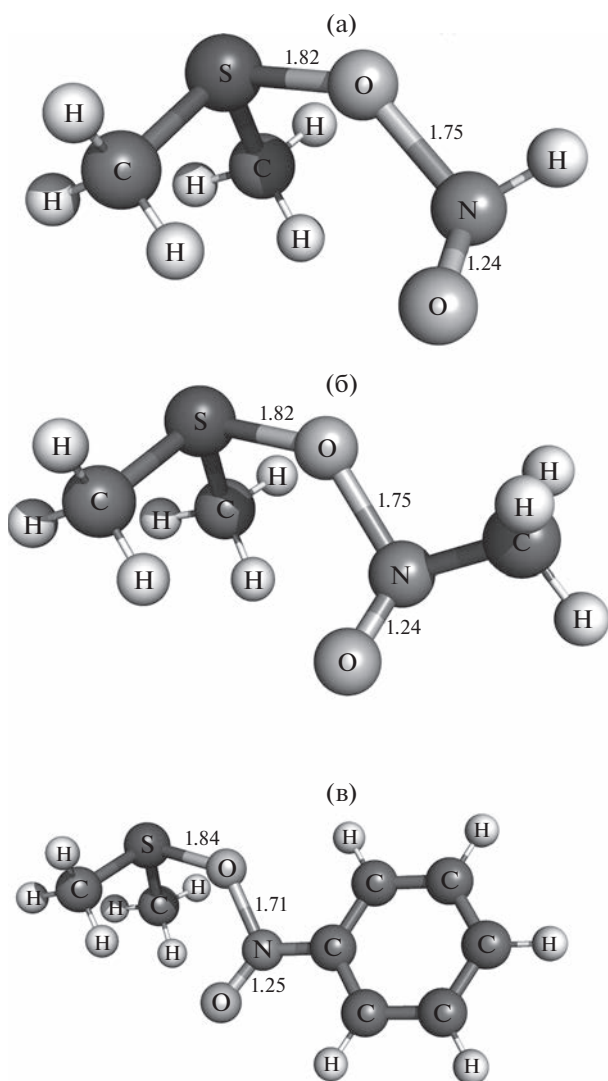
Для моделирования этого процесса был выбран метод BP86/def2-SVP, реализованный в программе огса версии 5.0.3 [13]. Результаты экспериментов получены с использованием узла кластера [14], содержащего два восьмиядерных процессора Intel Sandy Bridge E5-2660 2.2 GHz, 64GB RAM, работающего под управлением ОС Linux CentOS 7.2. Авторы считают применение функционала BP86 достаточным для достижения поставленной перед работой цели. Изображения подготовлены в программе PyMol [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны вычисленные структуры переходных состояний (ПС) для реакций в системах  $^3\{(CH_3)_2S...RNO_2\}$ . Цифрами рядом со связями указаны их длины в ангстремах. С увеличением размера заместителя строение ПС существенно не изменяется. Перенос атома кислорода идет по траектории, представляющую собой прямую линию. В табл. 1 приведены основные геометрические параметры этих ПС.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что перенос атома кислорода осуществляется по траектории, близкой к прямой линии между атомами азота и серы. Механизм такого переноса может включать образование нитрозосоединения в триплетном состоянии и диметилсульфоксида в синглетном состоянии. Указанный механизм подтверждается распределением спиновой плотности в ПС (см. табл. 2).

Действительно, значимые по величине спиновые плотности подчиняются отношению  $\rho(N) > \rho(O) > \rho(S) > \rho(C)$ . В случае нитробензола наблюдается незначительные спиновые плотности на атомах углерода в кольце, что говорит о частичном смещении спиновой плотности на кольцо (их величина в интервале 0.1–0.2 по абсолютной величине, в табл. 2 они не показаны). Таким образом, в результате переноса атома кислорода



**Рис. 1.** Переходные состояния для реакции триплетных нитросоединений с диметилсульфидом: а —  $^3\{HNO_2 + (CH_3)_2S\}$ , б —  $^3\{CH_3NO_2 + (CH_3)_2S\}$ , в —  $^3\{C_6H_5NO_2 + (CH_3)_2S\}$ .

**Таблица 1.** Геометрические характеристики переходных состояний в реакциях переноса атомов кислорода в системе  $^3\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\dots\text{RNO}_2\}$  полученные методом BP86/def2-SVP

| R                                                  | B(C–S) | B(S–O) | B(O–N) | B(N=O) | A(O–N–O) | A(N–O–S) | A(O–S–C) | A(ONO'S) |
|----------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|
| H                                                  | 0.1819 | 0.1817 | 0.1747 | 0.1239 | 120.2    | 137.3    | 98.1     | –62.8    |
| CH <sub>3</sub>                                    | 0.1820 | 0.1819 | 0.1752 | 0.1242 | 117.5    | 134.3    | 97.8     | 45.7     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | 0.1820 | 0.1831 | 0.1724 | 0.1241 | 118.5    | 130.3    | 96.7     | 2.4      |
| F                                                  | 0.1817 | 0.1850 | 0.1860 | 0.1169 | 125.4    | 121.8    | 95.7     | 179.5    |
| 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | 0.1820 | 0.1832 | 0.1723 | 0.1241 | 118.7    | 130.2    | 96.9     | 2.4      |
| 2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> | 0.1822 | 0.1857 | 0.1717 | 0.1244 | 117.5    | 129.4    | 96.6     | 32.8     |
| 4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                  | 0.1821 | 0.1831 | 0.1726 | 0.1243 | 118.5    | 129.7    | 96.7     | –4.9     |
| 4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>    | 0.1823 | 0.1832 | 0.1733 | 0.1245 | 118.1    | 129.2    | 96.6     | –12.2    |

Здесь B – длина связи, нм, A – валентный или двугранный угол, град.

**Таблица 2.** Распределение спиновой плотности в промежуточных состояниях для переноса одного из атомов кислорода триплетного нитросоединения на атом серы диметилсульфида<sup>1</sup>

| R                                               | Спиновая плотность на атомах |                  |                  |                   |
|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
|                                                 | $\rho(\text{S})$             | $\rho(\text{O})$ | $\rho(\text{N})$ | $\rho(\text{O}')$ |
| H                                               | 0.4689                       | 0.1464 (0.7961)  | 0.7508 (0.3886)  | 0.5754 (0.7961)   |
| CH <sub>3</sub>                                 | 0.4686                       | 0.1442 (0.7516)  | 0.7591 (0.4608)  | 0.5167 (0.7516)   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 0.4687                       | 0.1381 (0.6990)  | 0.7087 (0.4232)  | 0.4417 (0.6990)   |
| p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 0.4678                       | 0.1511 (0.6875)  | 0.7074 (0.4290)  | 0.4326 (0.6875)   |

<sup>1</sup> Показаны величины, большие 0.1 по абсолютной величине. В скобках приведены величины спиновой плотности в исходных НС. Штрихом указан атом, не участвующий в переносе.

образуется триплетное нитрозосоединение, которое затем претерпевает ИКК в синглетное состояние.

Для разработки механизмов химических реакций важно изучить влияние заместителей и растворителей на реакционную способность. В определенных условиях такой величиной являются активационные параметры, в частности, энергия активации. Более показательной является свободная энергия Гиббса за счет учета энтропийного фактора.

В табл. 3 приведены энергетические барьеры реакции переноса атома кислорода от нитрогруппы на диметилсульфид. Были использованы заместители как донорного, так и акцепторного типа. Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что введение электроноакцепторных заместителей в *пара*-положение к нитрогруппе лишь незначительно уменьшает свободную энергию Гиббса активации по сравнению с незамещенным бензолом, тогда как введение электронодонорного заместителя оставляет этот параметр практически неизменным.

В табл. 4 приведены результаты расчетов влияния диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  на свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\ddagger$ ) переноса атома кислорода от HNO<sub>2</sub> на атом серы диметилсуль-

**Таблица 3.** Энергетические барьеры реакций переноса атомов кислорода от нитрогруппы на субстрат

| Нитросоединение                                     | $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| <sup>3</sup> HNO <sub>2</sub>                       | 19.74                           |
| <sup>3</sup> MeNO <sub>2</sub>                      | 20.09                           |
| <sup>3</sup> PhNO <sub>2</sub>                      | 21.03                           |
| <sup>3</sup> FNO <sub>2</sub>                       | 36.63                           |
| <sup>3</sup> p-FPhNO <sub>2</sub>                   | 20.53                           |
| <sup>3</sup> 1,4,6-F <sub>3</sub> PhNO <sub>2</sub> | 18.33                           |
| <sup>3</sup> p-NH <sub>2</sub> PhNO <sub>2</sub>    | 20.83                           |
| <sup>3</sup> p-HOPhNO <sub>2</sub>                  | 20.07                           |

фоксида. Изученные растворители расположены в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости. Оказалось, что проведение реакции в растворителях со значениями  $\epsilon$  более 1.89 на свободную энергию Гиббса практически не влияло. Отсутствие указанной зависимости говорит, по-видимому, о неполярном характере ПС. Аналогичная ситуация сохраняется, если в качестве НС будет нитрометан. Энергии Гиббса активации в случае нитро-

**Таблица 4.** Влияние диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) на свободные энергии Гиббса, рассчитанные для реакционной системы  $^3\{\text{диметилсульфид} - \text{HNO}_2\}$ 

| Растворитель      | $\epsilon$ | $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль |                   |                   |
|-------------------|------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
|                   |            | HNO <sub>2</sub>                | MeNO <sub>2</sub> | PhNO <sub>2</sub> |
| Вода              | 80.4       | 20.02                           | 20.81             | 20.15             |
| Диметилсульфоксид | 47.2       | 20.04                           | 20.77             | 20.16             |
| Диметилформамид   | 38.3       | 20.04                           | 20.77             | 20.17             |
| Метанол           | 32.63      | 20.05                           | 20.81             | 20.17             |
| Ацетон            | 20.7       | 20.06                           | 20.77             | 20.14             |
| Октанол           | 10.3       | 20.10                           | 19.80             | 20.17             |
| Тетрагидрофуран   | 7.25       | 20.10                           | 20.71             | 20.19             |
| Хлороформ         | 4.9        | 20.13                           | 20.74             | 20.26             |
| Гексан            | 1.89       | 19.67                           | 20.70             | 19.39             |
| Без растворителя  | 1.00       | 19.74                           | 20.09             | 21.03             |

**Таблица 5.** Значения спиновых плотностей (по Малликену), рассчитанные на атомах реакционного центра

| R*                                              | S      | O                  | N                  | O'                 |
|-------------------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| CH <sub>3</sub>                                 | 0.4686 | 0.1442<br>(0.7516) | 0.7591<br>(0.4608) | 0.5167<br>(0.7516) |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 0.4687 | 0.1381<br>(0.6990) | 0.7087<br>(0.4232) | 0.4417<br>(0.6990) |
| p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 0.4678 | 0.1511<br>(0.6875) | 0.7074<br>(0.4290) | 0.4326<br>(0.6875) |
| p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 0.4674 | 0.1422<br>(0.7004) | 0.7099<br>(0.4326) | 0.4415<br>(0.7004) |
| p-НОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | 0.4669 | 0.1510<br>(0.6964) | 0.7091<br>(0.4340) | 0.4390<br>(0.6964) |
| 2,4,6-FC <sub>6</sub> H <sub>2</sub>            | 0.4380 | 0.1862<br>(0.7165) | 0.6441<br>(0.4034) | 0.5210<br>(0.7165) |

\* В скобках показаны спиновые плотности на атомах для исходных НС в триплетном состоянии.

бензола имеют аналогичную тенденцию, что говорит об отсутствии влияния растворителя на протекание реакции переноса кислорода. Следовательно, в ПС нет существенного разделения зарядов. Это подтверждают данные табл. 5, в которой указаны спиновые плотности атомов, рассчитанные на атомах реакционного центра, образованного атомами серы, азота и двух атомов кислорода. Штрихом указан атом кислорода, не участвующий в переносе.

Исходя из представленных результатов, можно сделать следующий вывод. Природа использованного растворителя (по крайней мере, его диэлектрическая проницаемость) практически не влияет на активационные параметры реакции. Это говорит в пользу того, что реакция является радикальной. Тем не менее, наименьшая энергия активации соответствует протеканию реакции

при отсутствии растворителя или в присутствии растворителя с наименьшей диэлектрической проницаемостью. Это наблюдение практически исключает механизмы, одной из стадий которых является перенос заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция переноса атома кислорода от триплетного НС к гетероатому происходит со сравнительно низкой энергией активации Гиббса. Структуры переходных состояний в изученных реакциях имеют схожие геометрические параметры, причем координатой реакции является перемещение атома кислорода между нитрогруппой и окисляемым атомом субстрата. Распределение спиновой плотности в ПС изученных реакций и в исходных реакционных системах. А именно, предполагается радикальный механизм реакции.

Полученные данные говорят о возможности переноса атома кислорода в фотохимических реакциях НС с субстратами, если субстрат допускает такую возможность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hurley R., Testa A.C. // JACS. 1968. Т. 90. № 8. С. 1949
2. Adachi S., Kohguchi H., Suzuki T. // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2018. Т. 9. № 2. С. 270.
3. Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 3. С. 199.
4. Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 95.
5. Фомичев Д.А., Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 277.
6. Sako M., Shimada K., Hirota K., Maki Y. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Т. 108. № 19. С. 6039.
7. Noble M., Qian C.X.W., Reisler H., Wittig C. // J. Chem. Phys. 1986. Т. 85. № 10. С. 5763.
8. Toniolo A., Persico M. // J. Chem. Phys. 2001. Т. 115. № 4. С. 1817.
9. Sarkar R., Loos P.-F., Boggio-Pasqua M., Jacquemin D. // J. Chem. Theory Comput. 2022. Т. 18. № 4. С. 2418.
10. Musaev D.G., Geletii Y.V., Hill C.L. // J. Phys. Chem. A. 2003. Т. 107. № 30. С. 5862.
11. Clarke J.L., Kastrati I., Johnston L.J., Thatcher G.R.J. // Can. J. Chem. 2006. Т. 84. С. 709.
12. Kulbir Das S., Devi T., Goswami M., Yenuganti M., Bhardwaj P., Ghosh S., Sahoo S.C., Kumar P. // Chem. Sci. 2021. Т. 12. С. 10605.
13. Neese F., Wennmohs F., Becker U. et al. // J. Chem. Phys. 2020. Т. 152. С. 224108.
14. Суперкомпьютер ННГУ "Лобачевский": <http://hpc-education.unn.ru/ru/ресурсы>
15. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0 Schrödinger, LLC.

УДК 541.515

# ВЫСОКОСПИНОВЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОЛИЗА 1,3,5-ТРИАЗИДО-2,4,6-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ЗАМОРОЖЕННОМ РАСТВОРЕ 2-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2023 г. С. В. Чапышев<sup>a</sup>, \*, Д. В. Корчагин<sup>a</sup><sup>a</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, просп. Академика Н.Н. Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: chap@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

С помощью спектроскопии ЭПР в сочетании с квантовохимическими расчетами исследованы высокоспиновые продукты фотолиза 1,3,5-триазидо-2,4,6-трихлорбензола в замороженном при 6 К растворе 2-метилтетрагидрофурана. Установлено, что фотолиз данного триазида приводит к образованию смеси триплетного 1,3-диазидо-2,4,6-трихлорфенил-5-нитрена, квинтетного 1-азидо-2,4,6-трихлорфенил-3,5-динитрена и септетного 2,4,6-трихлорфенил-1,3,5-тринитрена. Изучено влияние растворителя на спектры ЭПР и магнитные характеристики нитренов.

**Ключевые слова:** азиды, нитрены, фотолиз, спектроскопия ЭПР, матричная изоляция, параметры расщепления в нулевом поле

DOI: 10.31857/S002311932304006X, EDN: QNEWZZ

Среди всех органических С-, N- и O-центрированных полирадикалов, высокоспиновые нитрены обладают самой сильной магнитной анизотропией и представляют большой интерес в качестве многоспиновых систем для изучения органического молекулярного магнетизма, спинтроники и квантовой информатики [1, 2]. Одним из наиболее перспективных представителей высокоспиновых нитренов является септетный тринитрен **4** (схема 1), параметры расщепления в нулевом поле (ПРНП) которого в аргоновых матрицах составляют  $D_s = -0.0957 \text{ см}^{-1}$  и  $E_s = 0$  [3]. Данный тринитрен проявляет удивительно высокую термическую стабильность при изолировании в ледяных матрицах, где не изменяет свои спектральные свойства вплоть до разрушения матрицы при 160 К [4]. Кроме того,

тринитрен **4** не окислялся в твердом кислороде при 20 К и кислородсодержащих ксеноновых матрицах при 60 К, а также не восстанавливался в твердом водороде при 3 К [4]. Довольно необычным оказался и метод получения тринитрена **4**. УФ облучение ( $\lambda = 297 \text{ нм}$ ) изолированного в твердом аргоне триазида **1** уже на первых минутах фотолиза приводит к образованию тринитрена **4** практически с количественным выходом [3]. При этом отсутствие промежуточных азидонитренов на ранних этапах фотолиза триазида **1** является беспрецедентным случаем для фотохимии ароматических полиазидов [1, 2]. Во всех опубликованных исследованиях именно промежуточные диазидонитрены и азидодинитрены являлись главными продуктами фотолиза ароматических триазидов [5–10].

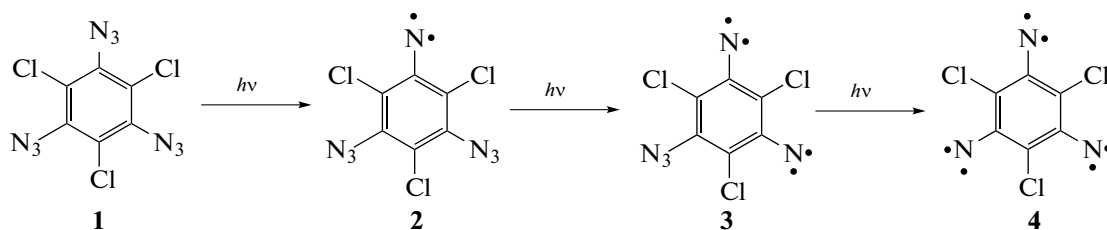
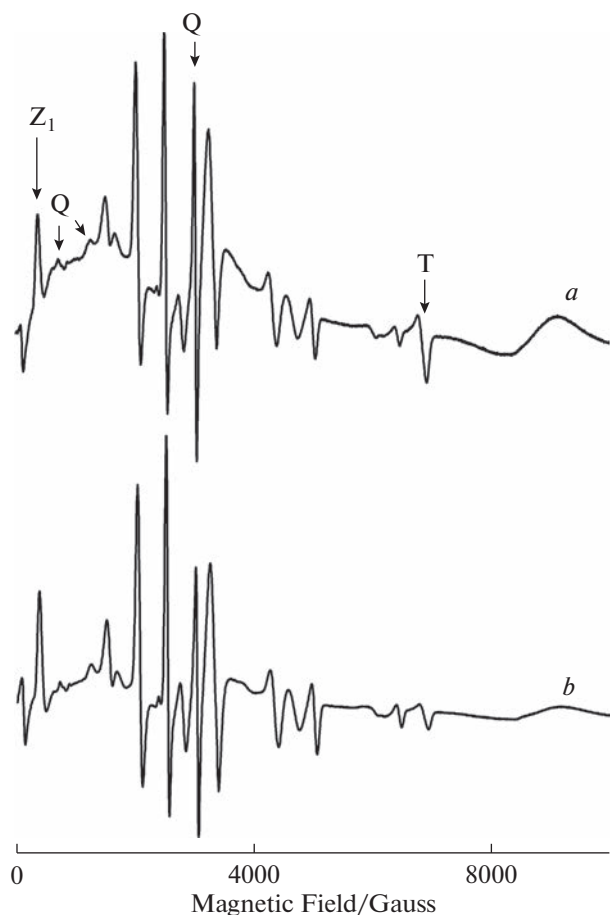


Схема 1.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР продуктов фотолиза 1,3,5-триазида-2,4,6-трихлорбензола (**1**) в растворе 2-метилтетрагидрофурана при 6 К: (а) — после 5 мин фотолиза, *T* — сигнал триплетного мононитрена, *Q* — сигналы квинтетного динитрена, все остальные сигналы относятся к септетному тринитрену, включая сигнал  $Z_1$ -перехода; (б) — после 21 мин фотолиза.

Учитывая потенциально высокую практическую значимость термически и химически стабильного тринитрена **4**, в настоящей работе с помощью спектроскопии ЭПР исследованы продукты фотолиза триазида **1** в замороженном при 6 К растворе 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ). Именно эта среда чаще всего используется для матричной изоляции и спектральных исследований разнообразных высокоспиновых полирадикалов [1, 2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триазад **1** синтезировали по описанному в литературе методу [11]. Спектры ЭПР X-диапазона регистрировали на спектрометре Bruker-Elexsys E500 при рабочей частоте 9.565 ГГц и магнитном поле от 0 до 10000 Гс. Сильно разбавленный ( $10^{-4}$  М) раствор триазида **1** в МТГФ помещали в стан-

дартную 4 мм ампулу и продували аргоном в течение 3 мин, затем ампулу закрывали крышкой и помещали в охлажденную до 6 К спектроскопическую ячейку. Источником света служила ртутная лампа низкого давления мощностью 1000 Вт. Образец размещали на расстоянии 40 см от источника света и облучали светом с  $\lambda = 254$  нм, регистрируя спектры ЭПР через 5 и 21 мин.

Компьютерное моделирование спектров ЭПР проводили с помощью программы EasySpin, основанной на точном численном решении магнитного спин-гамильтониана для хаотически ориентированных высокоспиновых молекул [12]. В расчетах использовалась ширина линий  $\Delta H = 90$  Гс для триплетных молекул и  $\Delta H = 60$  Гс для квинтетных и септетных молекул. Для моделирования спектров ЭПР квинтетных и септетных молекул дополнительно использовались параметры уширения линий  $\Gamma = 60$  и 110 МГц, соответственно, для параметров *D* и *E*. Все квантовохимические расчеты проводились с помощью программы ORCA (версия 4.2.1) [13]. Оптимизация геометрии молекул и расчет спиновых плотностей на нитреновых центрах для газовой фазы выполнены в приближении B3LYP/TZVP в рамках метода DFT. Параметры *D* и *E* нитренов в газовой фазе рассчитывались в приближении PBE/Ahlrichs-DZ, позволяющим наиболее точно оценивать эффекты поляризации в рассматриваемых системах [14]. Влияние растворителя на геометрию исследуемых молекул и их магнитные характеристики было учтено в рамках CPCM сольватационной модели (the conductor-like polarizable continuum model, проводниковая модель поляризуемого континуума) [15]. В расчетах использовалась диэлектрическая константа  $\epsilon = 7.0$  для растворов МТГФ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные после 5 и 21 мин. УФ облучения триазида **1**. В обоих спектрах наблюдаются характеристические сигналы септетного тринитрена **4** при 381, 1518, 1683, 2035, 2511, 2798, 3130, 4330, 3753, 5052, 6064 и 6436 Гс, ранее детально охарактеризованные при исследовании данного тринитрена в аргоновых матрицах [3]. Принципиально новым результатом настоящего исследования является регистрация интенсивных сигналов триплетного нитрена **2** при 6923 Гс (линия  $X_2Y_2$ -перехода) и квинтетного динитрена **3** при 3006 Гс (линия  $Y_2$ -перехода).

Основанное на точном численном решении магнитного спин-гамильтониана (уравнение (1)) компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР для рабочей частоты прибора  $\nu_0 = 9.565$  ГГц,  $g = 2.0023$  и спиновых состояний

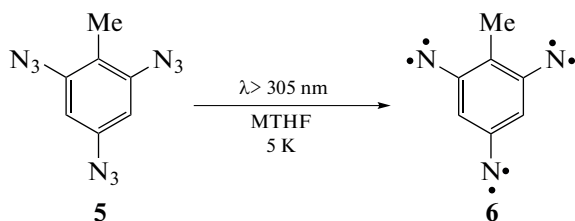
**Таблица 1.** ПРНП и процентное соотношение нитренов **2–4** на разных стадиях фотолиза триазида **1**

| Нитрен   | ПРНП, см <sup>-1</sup>         | Содержание нитренов, % |        |
|----------|--------------------------------|------------------------|--------|
|          |                                | 5 мин                  | 21 мин |
| <b>2</b> | $D_t = 0.98$<br>$E_t = 0$      | 40                     | 32     |
| <b>3</b> | $D_q = 0.196$<br>$E_q = 0.039$ | 45                     | 46     |
| <b>4</b> | $D_s = -0.0938$<br>$E_s = 0$   | 15                     | 22     |

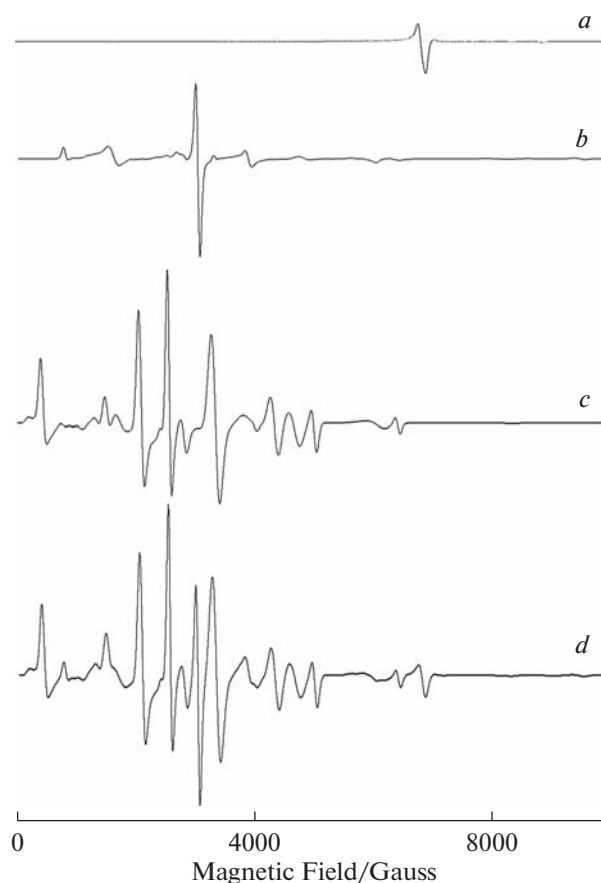
$S = 1$ ,  $S = 2$  и  $S = 3$  позволило определить экспериментальные ПРНП и процентное соотношение нитренов **2–4** на разных стадиях фотолиза триазида **1** (табл. 1, рис. 2).

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{HS} + S\hat{\mathbf{D}}\mathbf{S}. \quad (1)$$

Имеющий аксиальную  $D_{3h}$  симметрию и ортогональную главную магнитную ось  $z$  септетный тринитрен **4** имеет  $E = 0$  и отрицательный параметр  $D_s = -0.0938$  см<sup>-1</sup>, который на 2% меньше по величине параметра  $D_s$  этого же тринитрена в аргоновых матрицах [3]. Чуть меньший по величине параметр  $D_s = -0.0934$  см<sup>-1</sup> в замороженных растворах МТГФ ранее сообщался для септетного тринитрена **6**, получаемого фотолизом 2,4,6-триазидотолуола **5** (схема 2) [16]. При этом фотохимический выход тринитрена **6** достигал ~90% уже через 23 мин от начала фотолиза. Намного более низкий выход тринитрена **4** при фотолизе триазида **1**, по-видимому, обусловлен относительно высокой концентрацией исходного триазида в приготовленном образце. Так, в первые 5 мин реакции образуется ~15% тринитрена **4**, а далее реакция замедляется почти в 6 раз, и за последующие 16 мин прирост тринитрена **4** составляет всего 7% (табл. 1). Такое же замедление наблюдается и для генерирования триплетного моонитрена **2**, хотя используемый в работе фотовозбуждающий свет с  $\lambda = 254$  нм соответствует наиболее сильной полосе поглощения исходного триазида и интенсивным полосам поглощения нитренов **2** и **3** [4, 11]. Все эти данные указывают на снижение светопропускаемости замороженного раствора из-за высокой концентрации образующегося тринитрена **4** в ближних к источнику возбуждающего света слоях.

**Схема 2.**

Регистрация сигналов ЭПР триплетного нитрена **2** при 6923 Гс и квинтетного динитрена **3** при 733, 1215 и 3006 Гс доказывает, что фотолиз триазида **1** протекает постадийно и включает последовательное образование моонитрена **2**, динитрена **3** и тринитрена **4**. Экспериментально измеренные ПРНП нитренов **2** и **3** приведены в табл. 1. Дан-



**Рис. 2.** Спектры ЭПР: (a) – рассчитанный спектр для триплетного моонитрена **2**; (b) – рассчитанный спектр для квинтетного динитрена **3**; (c) – рассчитанный спектр для септетного тринитрена **4**; (d) – рассчитанный спектр для смеси нитренов **2**, **3** и **4**, соответственно, в соотношении 40 : 45 : 15.

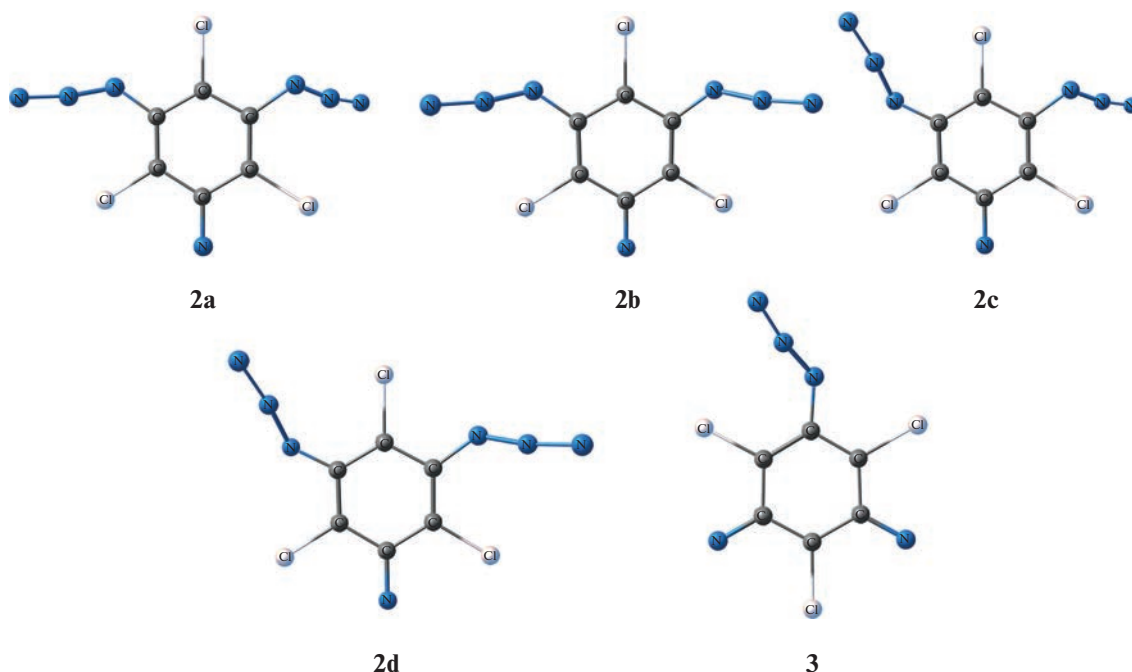


Рис. 3. Оптимизированные геометрии различных конформеров триплетного нитрена **2** и квинтетного динитрена **3**.

ные параметры хорошо согласуются с результатами квантовохимических расчетов (рис. 3, табл. 2) и литературными данными по ПРНП для структурных аналогов нитренов **2** и **3** [16, 17]. Так, например, ПРНП квинтетного 2,6-динитрентолуола в замороженных растворах МТГФ [17] составляют  $D_q = 0.198 \text{ см}^{-1}$  и  $E_q = 0.034 \text{ см}^{-1}$  и близки к таковым для квинтетного динитрена **3**. Отличительной особенностью нитренов **2** и **3** от всех ранее изученных в растворах МТГФ триплетных и квинтетных нитренов является некопланарное расположение азидогрупп в их молекулах и, как следствие того, существование множества кон-

формационных изомеров со слегка отличающимися двугранными углами C—C—N—N. Так, в случае с триплетным нитреном **2**, расчеты указывают на существование четырех стабильных конформеров **2a–d** (рис. 3) со слегка различающимися ПРНП. Из этих конформеров наиболее стабильным является конформер **2a**, теоретически рассчитанный  $D_t$  параметр которого превышает экспериментально измеренную величину всего на 1.3% (табл. 1 и 2). Как было показано ранее, DFT расчеты не позволяют точно определять  $E_t$  параметры триплетных нитренов, существенно переоценивая их [14]. Примером тому являются теоретически рассчи-

Таблица 2. Полные ( $E_{\text{полн}}$ ) и относительные ( $E_{\text{отн}}$ ) энергии и ПРНП для газовой фазы и с учетом растворителя МТГФ для нитренов **2** и **3**

| Нитрен    | $E_{\text{полн}}$ , а.е. | $E_{\text{отн}}$ , кал/моль | ПРНП<br>(газовая фаза), $\text{см}^{-1}$ | ПРНП (с учетом<br>растворителя), $\text{см}^{-1}$ |
|-----------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>2a</b> | –1991.98692731           | 0                           | $D_t = 1.024$<br>$E_t = 0.01$            | $D_t = 0.993$<br>$E_t = 0.01$                     |
| <b>2b</b> | –1991.98692498           | 2                           | $D_t = 1.025$<br>$E_t = 0.01$            | $D_t = 0.995$<br>$E_t = 0.01$                     |
| <b>2c</b> | –1991.98655364           | 235                         | $D_t = 1.041$<br>$E_t = 0.01$            | $D_t = 1.007$<br>$E_t = 0.01$                     |
| <b>2d</b> | –1991.98639790           | 332                         | $D_t = 1.042$<br>$E_t = 0.01$            | $D_t = 1.006$<br>$E_t = 0.01$                     |
| <b>3</b>  | –1882.48070808           | –                           | $D_q = 0.204$<br>$E_q = 0.039$           | $D_q = 0.197$<br>$E_q = 0.038$                    |

танные в данной работе  $E_i$  параметры триплетных нитренов **2a–d** в табл. 2. Данные табл. 2 также показывают, что параметры  $D$  нитренов **2a–d** и квинтетного динитрена **3** меньше на 2–3% в растворах МТГФ по сравнению с этими же параметрами для газовой фазы. Интересно также отметить очень высокую точность (99.5%) современных расчетов  $D_q$  и  $E_q$  параметров для динитрена **2** (табл. 1 и 2), несмотря на некопланарное расположение азидогруппы в его молекуле (рис. 3). Данные квантовохимических расчетов позволяют также понять причину существенного уширения линий в спектрах ЭПР нитренов **2–4** (рис. 1 и 2). Согласно теории, линии ЭПР высокоспиновых молекул уширяются вследствие образования множества конформационных изомеров со слегка различающимися параметрами  $D$  и  $E$  [18–20]. Такими конформерами могут быть нитрены **2** и **3** со слегка отличающимися двугранными углами C–C–N–N и молекулы тринитрена **4** со слегка отличающимися углами C–N...N<sub>2</sub> после фотодиссоциации связей N–N<sub>2</sub> [18]. Используемые в настоящей работе параметры уширения линий  $\Gamma = 60$  и  $110$  МГц, соответственно, для  $D$  и  $E$  параметров указывают, что образующиеся продукты фотолиза представляют собой смесь конформационных изомеров разных нитренов с меняющимися в пределах  $D \pm 0.001$  см<sup>-1</sup> и  $E \pm 0.002$  см<sup>-1</sup> ПРНП.

До проведения настоящего исследования в литературе была описана единственная реакция фотолиза  $D_{3h}$  симметричных 1,3,5-триазидобензолов в замороженных растворах МТГФ [21]. Сообщалось, что фотолиз триазида **7** в МТГФ при 77 К приводит к образованию только двух высокоспиновых продуктов, а именно, триплетного нитрена **8** ( $X_2Y_2$ -переход при 6792 Гс,  $D_i = 0.9735$  см<sup>-1</sup>,  $E_i = 0$ ) и септетного тринитрена **9** ( $Z_1$ -переход при 420 Гс, при  $D_s = 0.0548$  см<sup>-1</sup>,  $E_q = 0$ ) (схема 3). При этом экспериментальный спектр ЭПР опубликован не был, а все выводы о продуктах фотохимической реакции и их ПРНП основывались исключительно на догадках. Тем не менее, сообщенный для тринитрена **9** параметр  $D_s$  долгие годы оставался главным ориентиром для оценки магнитных характеристик септетных тринитренов [22]. Только

недавние исследования тринитрена **4** в аргоновых матрицах показали, что ПРНП тринитренов **4** и **9** можно точно определить по положению их  $Z_1$ -сигналов в спектрах ЭПР, используя уравнение,

$$h\nu_0 = |3D_s| + g\beta H_{z_1}, \quad (2)$$

где  $h\nu_0$  – рабочая частота прибора, а  $g\beta H_{z_1}$  – положение  $Z_1$ -перехода [3]. Так, решение уравнения (2) с использованием сообщенных  $\nu_0 = 9.396$  ГГц и  $H_{z_1} = 420$  Гс [21] дает  $D_s = 0.092$  см<sup>-1</sup> для тринитрена **9** в замороженных растворах МТГФ. Аналогично, изолированный в аргоновых матрицах тринитрен **4** имеет  $D_s = 0.096$  см<sup>-1</sup> для  $\nu_0 = 9.107$  ГГц и  $H_{z_1} = 180$  Гс, что практически совпадает с  $D_s = 0.0957$  см<sup>-1</sup>, полученного в результате компьютерного моделирования спектра ЭПР [3]. Зарегистрированные при  $\nu_0 = 9.565$  ГГц спектры ЭПР тринитрена **4** в замороженных растворах МТГФ содержат сигнал  $Z_1$ -перехода при 381 Гс (рис. 1 и 2), что соответствует  $D_s = 0.094$  см<sup>-1</sup> и хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования спектров (табл. 1). Полное отнесение всех сигналов в представленных на рис. 1 и 2 спектрах ЭПР тринитрена **4** и динитрена **3** полностью совпадает с ранее опубликованными данными для тринитрена **4** в аргоновых матрицах [3] и квинтетных 1,3-динитренобензолов в замороженных растворах МТГФ [17]. Сравнение параметров  $D_s$  для тринитренов **4** и **9** в растворах МТГФ показывает, что содержащий более электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце тринитрен **9** имеет более низкую спиновую плотность на нитреновых центрах и, как следствие того, меньший параметр  $D_s$ . Из данных  $D_s$  для тринитрена **4** в твердом аргоне и твердом растворе МТГФ следует, что расщепление в нулевом поле высокоспиновых молекул в растворах МТГФ меньше, примерно, на 2% по сравнению с аналогичным расщеплением в твердых инертных газах. Зарегистрированные в настоящей работе спектры ЭПР продуктов фотолиза триазида **1** являются первой демонстрацией спектров ЭПР продуктов фотолиза  $D_{3h}$  симметричных 1,3,5-триазидобензолов в твердых растворах МТГФ (рис. 1).

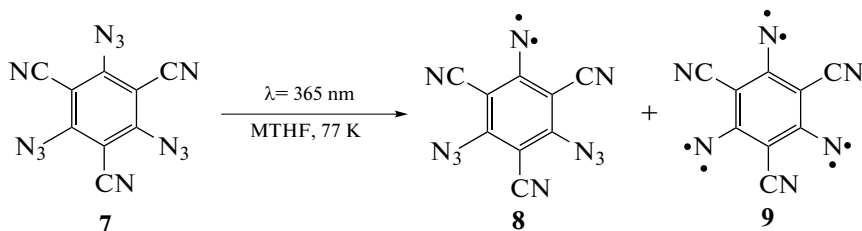


Схема 3.

Проведенное исследование показывает, что фотолиз триазида **1** в замороженных растворах МТГФ протекает постадийно и включает последовательное образование триплетного нитрена **2**, квинтетного динитрена **3** и септетного тринитрена **4**. При этом эффективность фотолиза промежуточных нитренов **2** и **3** быстро снижается, по-видимому, из-за уменьшения светопроницаемости твердого раствора. Магнитный параметр  $D_s$  септетного тринитрена **4** в твердом растворе МТГФ меньше на 2% аналогичного параметра в твердых инертных газах. Такая же разница в параметрах  $D$  для данных двух сред сохраняется для триплетных и квинтетных нитренов. Квантовохимические расчеты параметров  $D$  и  $E$  в приближении PBE/Ahlfichs-DZ//B3LYP/TZVP (CPCM) позволяют оценивать ПРНП высокоспиновых нитренов в твердых растворах МТГФ с высокой точностью (98–99%). Для компьютерного моделирования спектров ЭПР гексазамещенных фенилнитренов, хорошо соответствующих экспериментальным регистрируемым, требуется дополнительно использовать параметры уширения линий  $G(D)$  и  $G(E)$  от 60 до 110 МГц. Точные значения параметров  $D_s$  для  $D_{3h}$  симметричных септетных тринитренов в разных средах можно точно определять по положению характеристических сигналов  $Z_1$ -переходов в слабых магнитных полях.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119070790003-7 и АААА-А19-119092390079-8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чанышев С.В., Корчагин Д.В., Мисочко Е.Я. // Усп. Химии. 2021. Т. 90. С.39.
2. Chapyshev S.V., Mendez-Vega E., Sander W. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 1258.
3. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Masitov A.A. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 204317.
4. Mendez-Vega E., Mieres-Perez J., Chapyshev S.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 12994.
5. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Costa P. et al. // Magn. Reson. Chem. 2022. V. 60. P. 829.
6. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Grote D. et al. // Magn. Reson. Chem. 2019. V. 57. P. 472.
7. Akimov A.V., Masitov A.A., Korchagin D.V. et al. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. № 084313.
8. Chapyshev S.V., Grote D., Finke C. et al. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 7045.
9. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Chapyshev S.V. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 174510.
10. Chapyshev S.V., Walton R., Sanborn J.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 1580.
11. Chapyshev S.V., Chernyak A.V. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 156. P. 303.
12. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. P. 42.
13. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
14. Misochko E.Ya., Korchagin D.V., Bozhenko K.V. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 064101.
15. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. B. 2009. V. 113. P. 6378.
16. Chapyshev S.V., Misochko E.Ya., Akimov A.V. et al. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 7238.
17. Чанышев С.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1085.
18. Koto T., Sugisaki K., Shiomi D. et al. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 37. P. 703.
19. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Budyka M.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8419.
20. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Budyka M.F. et al. // ChemPhysChem. 2012. V. 13. P. 2721.
21. Wasserman E., Schueller K., Yager W.A. // Chem. Phys. Lett. 1968. V. 2. P. 259.
22. Weltner W.Jr. Magnetic Atoms and Molecules, New York, Dover Publications, 1989.

УДК 541.14+543.42

## ФОТОПРОЦЕССЫ БИС-ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КУКУРБИТ[7,8]УРИЛОВ В ВОДЕ

© 2023 г. Т. В. Федотова<sup>a, b</sup>, Г. В. Захарова<sup>a, \*</sup>, А. К. Чибисов<sup>a, b, \*\*</sup>

<sup>a</sup> Центр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

<sup>b</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

\*E-mail: gvzakharova@gmail.com

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

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовали спектральные, спектрально-кинетические и фотохимические свойства бистиаккарбоцианинов (бис-ТКЦ) на основе 3,3'-диметилтиаккарбоцианина перхлората в воде. Установлено существование двух форм бис-ТКЦ, поглощающих в длинноволновой (мономерная форма) и коротковолновой (димерная форма) областях спектра. Мономерная форма бис-ТКЦ проявляет способность к флуоресценции, фотоизомеризации и переходу в триплетное состояние. Димерная форма характеризуется эффективным переходом в триплетное состояние, практически полным отсутствием флуоресценции и фотоизомеризации. Как мономерная, так и димерная формы бис-ТКЦ вступают в реакцию комплексообразования с кукурбит[7,8]урилами. Комплексообразование приводит к возрастанию интенсивности флуоресценции мономерной и димерной форм, увеличению выхода замедленной флуоресценции и времени жизни димерной формы в триплетном состоянии, а также фотоизомера мономерной формы. Димерная форма бис-ТКЦ способна в триплетном состоянии вступать в реакцию фотоокисления *n*-нитроацетофеноном как в отсутствие, так и в присутствии кукурбит[7,8]урилов.

**Ключевые слова:** тиаккарбоцианин, бистиаккарбоцианин, кукурбит[7,8]урилы, поглощение, флуоресценция, замедленная флуоресценция, триплет-триплетное поглощение, фотоокисление

**DOI:** 10.31857/S0023119323040095, **EDN:** QNUCTF

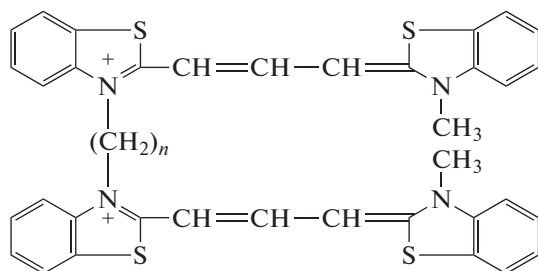
Тиаккарбоцианиновые красители в воде способны к самопроизвольному образованию димеров за счет гидрофобных взаимодействий (“водные димеры”), являющихся простейшими супрамолекулярными системами [1–5]. Для “водных димеров” характерным является практическое отсутствие *транс-цис*-фотоизомеризации, существенное увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и сокращение времени жизни триплетных молекул [6–9]. Ранее нами было показано, что присутствие кавитандов — кукурбит[7,8]урилов — приводит к образованию комплексов с тиаккарбоцианинами, для которых характерно увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и времени жизни молекул в триплетном состоянии, а также приводит к термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре [10–17]. Наряду с “водными димерами”, возможно образование ковалентно-связанных димеров (бис-цианинов), в

которых молекулы красителя соединены с помощью метиленовых групп [18–21]. Для бис-цианинов характерно расщепление нижнего синглетно-возбужденного уровня, что проявляется в наличии двух полос в спектре поглощения [22, 23]. Кроме того, для бис-цианинов имеет место увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и уменьшение времени жизни триплетных молекул [24–26]. В [27] было исследовано влияние кукурбит[7,8]урилов на спектрально-люминесцентные свойства бис-тиаккарбоцианина на основе 3,3'-диметилтиаккарбоцианина, ковалентно связанного через гетероатомы азота цепью из трех  $\text{CH}_2$ -групп. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния кукурбит[7,8]урилов на спектральные, спектрально-кинетические и фотохимические свойства бис-тиаккарбоцианинов на основе 3,3'-диметилтиаккарбоцианина в воде.

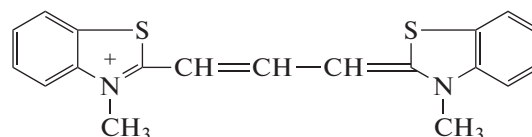
# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с ковалентно-связанными с помощью метиленовых групп бис-тиакарбоцианинами ангулярного строения на ос-

нове 3,3'-диметилтиакарбоцианина перхлората (ТКЦ). Число метиленовых групп ( $n$ ) в цепи, соединяющей гетероатомы в бис-тиакарбоцианинах (бис-ТКЦ), составляло 3 (Бис-3), 4 (Бис-4) и 6 (Бис-6).



Бис-ТКЦ



ТКЦ

| Краситель | Бис-3 | Бис-4 | Бис-6 |
|-----------|-------|-------|-------|
| $n$       | 3     | 4     | 6     |

Красители ТКЦ и бис-ТКЦ были синтезированы по методике, описанной в [28]. В качестве кавитандов использовали кукурбит[7,8]урилы (КБ7, КБ8) (Aldrich). Измерения проводили в метаноле (Aldrich) и в воде, очищенной с помощью системы Direct-Q3 Millipore. Растворы готовили путем добавления 2–5 мкл насыщенного раствора красителя в диметилсульфоксиде (Aldrich) к 2 мл растворителя. Концентрация растворов красителей составляла  $(0.2\text{--}1.0) \times 10^{-5}$  моль/л. В качестве акцептора электронов использовали  $n$ -нитроацетофенон (Aldrich). Спектры поглощения реги-

стрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Люминесцентные измерения выполняли на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры замедленной флуоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Измерение разностных спектров триплет-триплетного поглощения, кинетики дезактивации триплетного состояния и короткоживущих промежуточных продуктов фотореакций проводили на установке нс-лазерного фотолиза [29, 30]. Растворы красителей облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий гранате (Nd : YAG, “Solar”,  $\lambda = 532$  нм) с длительностью импульса 10 нс и энергией до 70 мДж. Удаление кислорода воздуха проводили путем продувки (барботирование) раствора газообразным аргоном. Спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические измерения выполняли при комнатной температуре.

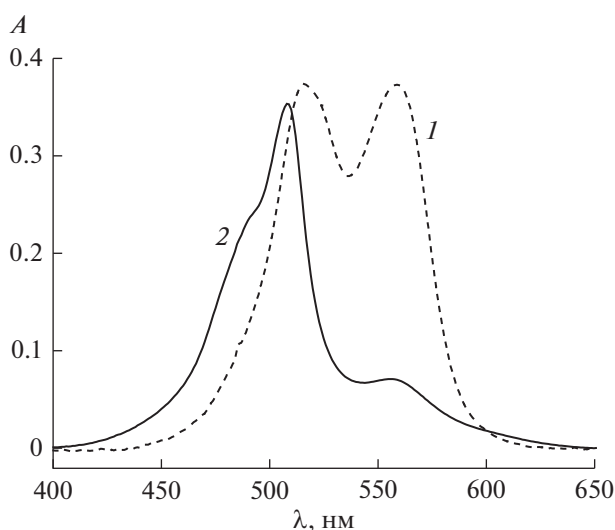


Рис. 1. Спектры поглощения Бис-4 в метаноле (1) и в воде (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Поглощение и флуоресценция

Характерной особенностью бис-цианинов является наличие двух полос в спектрах поглощения [22, 23]. Согласно представлению об электронных переходах в димерах [23], наличие двух полос в спектре димера обусловлено расщеплением полосы поглощения на полосы с более высокой (коротковолновый переход) и более низкой (длинноволновый переход) энергиями. На рис. 1 приведены спектры поглощения Бис-4 в метаноле и воде. Спектры поглощения Бис-6 в

метаноле и воде подобны спектрам поглощения Бис-4. В воде по сравнению с метанолом происходит гипсохромное смещение максимумов поглощения и существенное увеличение коротковолнового поглощения по сравнению с длинноволновым. Положения максимумов в спектрах поглощения бис-цианинов в метаноле и в воде приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что положение длинноволнового максимума в спектрах бис-цианинов близко к положению максимума поглощения ТКЦ в воде. Спектры поглощения Бис-4 и Бис-6 в воде подобны спектру поглощения димеров ТКЦ [13, 20]. При изучении спектральных свойств бис-тиакарбоцианинов правомерно использовать методы и подходы, используемые при исследовании димеров, образованных в результате самосборки мономеров тиакарбоцианинов в воде [20].

В настоящей работе были измерены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-4 и Бис-6 в метаноле и в воде. На рис. 2 приведены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-6 в метаноле и в воде. Спектры флуоресценции характеризуются одним максимумом, положение которого не зависит от длины волны возбуждающего света (рис. 2а, б, вставки) и близко к положению максимума спектра флуоресценции ТКЦ. В спектрах возбуждения флуоресценции присутствует один максимум, положение которого совпадает с положением длинноволнового максимума в спектре поглощения бис-ТКЦ и близко к положению максимума в спектре поглощения ТКЦ. Различие в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции указывает на существование как в метаноле, так и в воде, двух форм красителя — флуоресцирующей и нефлуоресцирующей, находящихся в равновесии. При этом флуоресцирующая форма проявляет свойства мономера ТКЦ (мономерная форма бис-ТКЦ, МФ), тогда как нефлуоресцирующую форму можно отнести к димерной форме бис-ТКЦ (ДФ). Равновесие между МФ и ДФ зависит от полярности растворителя и смещается в сторону ДФ при переходе от метанола к воде. Существование ДФ и МФ установлено также для Бис-4. Положения максимумов в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-3, Бис-4 и Бис-6 в метаноле и в воде приведены в табл. 1.

В обескислороженных водных растворах Бис-4 и Бис-6 была зарегистрирована при комнатной температуре термически активированная замедленная флуоресценция ДФ красителей низкой интенсивности. Максимум спектра замедленной флуоресценции ДФ батохромно смещен относительно максимума флуоресценции МФ на 40–50 нм. Величина Стоксова сдвига в спектрах замедленной флуоресценции ДФ составляет 100–130 нм. В спектрах бис-цианинов флуоресценция ДФ маскируется существенно более интенсивной флуоресценцией МФ

**Таблица 1.** Положения максимумов в спектрах поглощения ( $\lambda_{\text{полг}}$ ), флуоресценции ( $\lambda_{\text{фл}}$ ) и возбуждения флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}}$ ) ТКЦ и бис-ТКЦ в метаноле, в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. В скобках указано положение плеча

| Краситель* | $\lambda_{\text{полг}}$ , нм | $\lambda_{\text{фл}}$ , нм | $\lambda_{\text{возб}}$ , нм |
|------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| MeOH       |                              |                            |                              |
| ТКЦ        | 556, (522)                   | 571                        | 556                          |
| Бис-3      | 518, 559                     | 574                        | 562                          |
| Бис-4      | 516, 559                     | 576                        | 562                          |
| Бис-6      | 522, 557                     | 575                        | 559                          |
| Вода       |                              |                            |                              |
| ТКЦ        | 553, (518)                   | 567                        | 554                          |
| Бис-3      | 510, 554                     | 570                        | 556                          |
| Бис-4      | 508, 555                     | 576                        | 560                          |
| Бис-6      | 511, 554                     | 572                        | 559                          |
| КБ7**      |                              |                            |                              |
| ТКЦ        | 510, (551)                   | —                          | —                            |
| Бис-3      | 514, 552                     | 566                        | 552                          |
| Бис-4      | 514, 551                     | 568, (607)                 | 555, (512)                   |
| Бис-6      | 518, 553                     | 567, (607)                 | 554, (515)                   |
| КБ8***     |                              |                            |                              |
| ТКЦ        | 522                          | 612, (637)                 | 514, (548)                   |
| Бис-3      | 512, 562                     | 590, 634                   | 508, 570                     |
| Бис-4      | 519, (564)                   | 577, 604                   | 557, 527                     |
| Бис-6      | 515, 562                     | 584, (606)                 | 571, (518)                   |

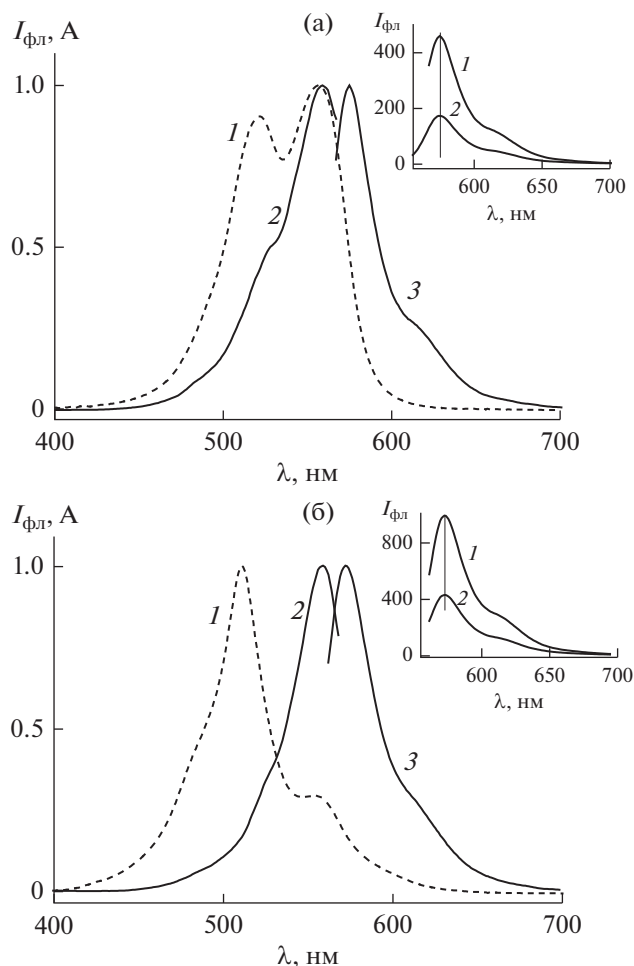
\* Концентрация красителей —  $(2.7\text{--}3.9) \times 10^{-6}$  моль/л.

\*\* Концентрация КБ7 —  $2 \times 10^{-3}$  моль/л.

\*\*\* Концентрация КБ8 —  $5 \times 10^{-5}$  моль/л.

красителей. Наличие замедленной флуоресценции ДФ указывает на способность бис-ТКЦ к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние. Интенсивность замедленной флуоресценции ДФ в воде увеличивается при переходе от Бис-3 к Бис-6, и, следовательно, можно ожидать увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние с увеличением числа метиленовых групп в молекуле бис-ТКЦ. Увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние Бис-3 и Бис-6 относительно выхода интеркомбинационной конверсии ТКЦ в 2 и 30 раз было установлено в этаноле [25].

Наличие флуоресценции низкой интенсивности, существенный батохромный сдвиг максимума флуоресценции бис-ТКЦ относительно максимума флуоресценции ТКЦ, а также большой Стоксов сдвиг в спектрах замедленной флуоресценции бис-ТКЦ подтверждает отнесение коротковолновой полосы в спектрах поглощения бис-тиакарбоцианинов к поглощению димерной формы бис-ТКЦ. При этом полоса поглощения ДФ обу-

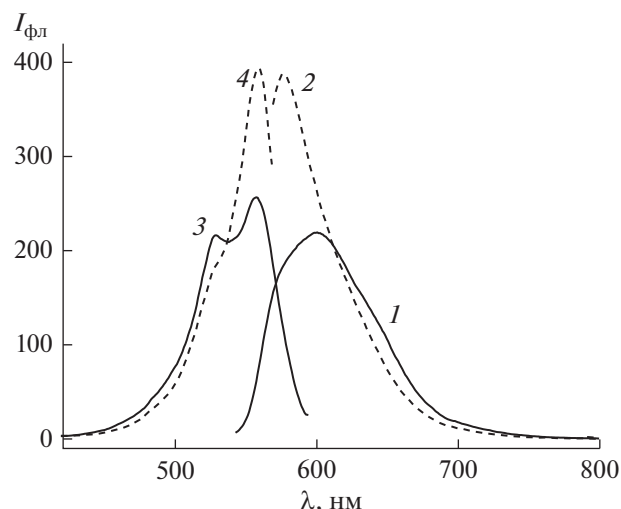


**Рис. 2.** Нормированные спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) Бис-6 в метаноле (а) ( $\lambda_{\text{возб}} = 555 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{набл}} = 590 \text{ нм}$ ) и в воде (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 550 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{набл}} = 580 \text{ нм}$ ). На вставках — спектры флуоресценции Бис-6 в метаноле (а) (1 —  $\lambda_{\text{возб}} = 555 \text{ нм}$ , 2 —  $\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$ ) и в воде (б) (1 —  $\lambda_{\text{возб}} = 550 \text{ нм}$ , 2 —  $\lambda_{\text{возб}} = 510 \text{ нм}$ ).

словлена переходом на верхний расщепившийся уровень димерной формы бис-ТКЦ.

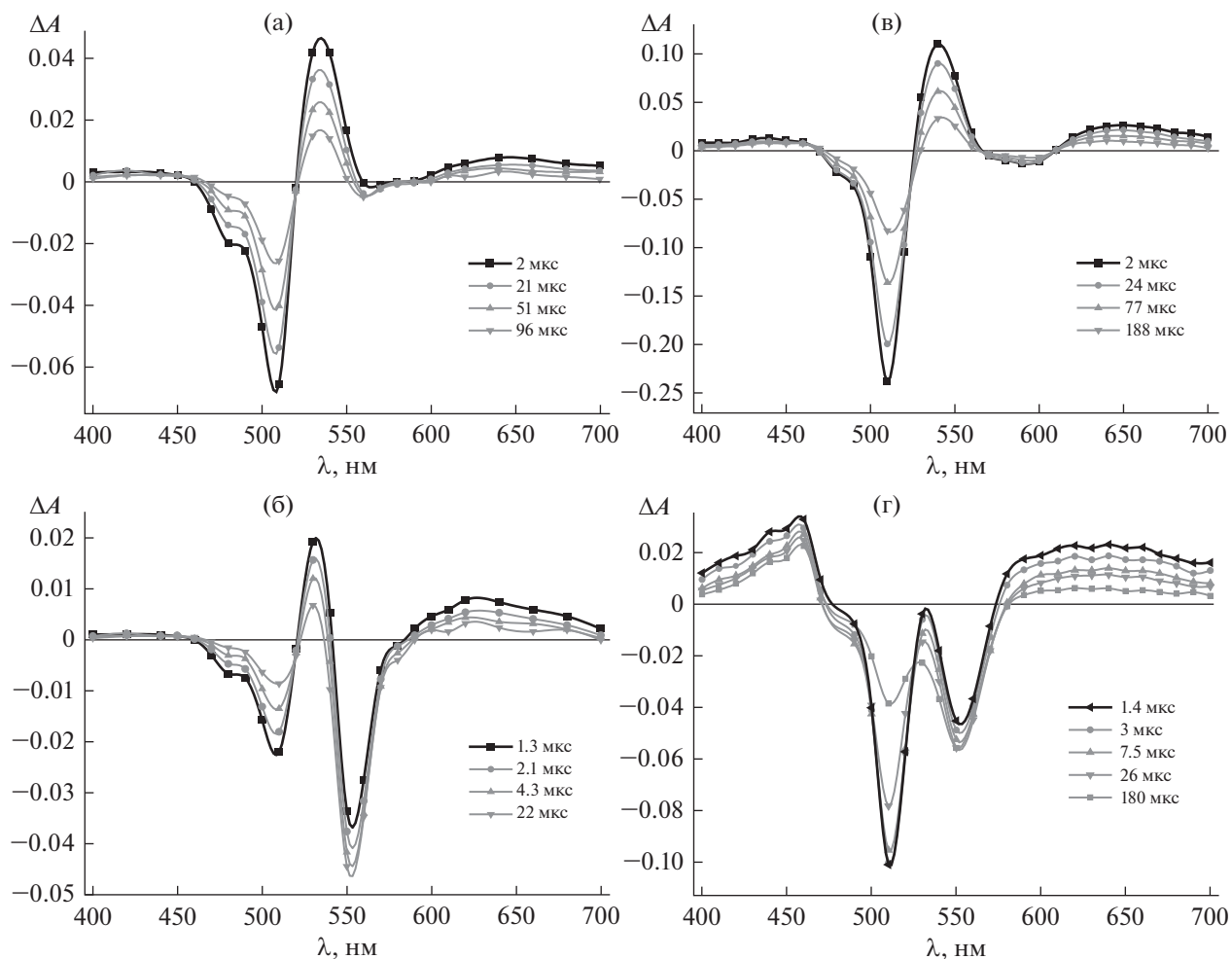
В присутствии КБ7 и КБ8 наблюдали изменения в спектрах поглощения бис-ТКЦ, проявляющиеся в сдвигах максимумов и в увеличении поглощения ДФ по отношению к МФ. Последнее указывает на смещение равновесия в сторону ДФ. В присутствии КБ7 происходит гипсохромный сдвиг максимума МФ и батохромный сдвиг максимума ДФ, тогда как в присутствии КБ8 наблюдали батохромный сдвиг максимумов как МФ, так и ДФ. Положения максимумов поглощения ДФ и МФ в присутствии КБ7 и КБ8 приведены в табл. 1. Наличие спектральных сдвигов характерно для образования комплексов тиакарбоцианинов с кукурбитурилами [10–15].

Влияние кукурбит[7,8]урилов на флуоресценцию бис-тиакарбоцианинов проявляется в сме-



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции (1 —  $\lambda_{\text{возб}} = 527 \text{ нм}$ , 2 —  $\lambda_{\text{возб}} = 557 \text{ нм}$ ) и возбуждения флуоресценции (3 —  $\lambda_{\text{набл}} = 602 \text{ нм}$ , 4 —  $\lambda_{\text{набл}} = 577 \text{ нм}$ ) Бис-4 ( $1.8 \times 10^{-6}$  моль/л) в воде в присутствии КБ8 ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л).

щении максимумов флуоресценции МФ и увеличении интенсивности флуоресценции как ДФ, так МФ. В присутствии КБ7 наблюдали гипсохромный сдвиг максимума флуоресценции МФ и увеличения относительного выхода флуоресценции МФ в ряду Бис-3–Бис-4–Бис-6 в 4.4, 4.5 и 6.2 раза. Флуоресценция ДФ маскируется интенсивной флуоресценцией МФ и проявляется в виде плеча при возбуждении ДФ. В отличие от КБ7 влияние КБ8 на флуоресценцию бис-цианинов проявляется в батохромном сдвиге максимума, разгорании флуоресценции ДФ и увеличении флуоресценции МФ. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-4 в воде в присутствии КБ8, измеренные при возбуждении ДФ (1) и МФ (2) и наблюдении флуоресценции в полосах испускания ДФ (3) и МФ (4). Из сравнения спектров (1) и (2) следует, что спектр флуоресценции ДФ Бис-4 батохромно смещен на 24 нм относительно спектра флуоресценции МФ. В спектре возбуждения флуоресценции (4) присутствуют два максимума, из которых наиболее интенсивный максимум совпадает по положению с максимумом спектра возбуждения (3) МФ, тогда как положение менее интенсивного максимума близко к положению максимума поглощения ДФ. Наблюдаемая длинноволновая флуоресценция относится к флуоресценции ДФ Бис-4. Интенсивную флуоресценцию ДФ наблюдали для Бис-3 в присутствии КБ8 [27]. В случае Бис-6 в присутствии КБ8 флуоресценция ДФ была зарегистрирована в виде плеча в спектре флуоресценции МФ. Флуоресценция МФ в присутствии



**Рис. 4.** Разностные спектры поглощения Бис-6 (а, в) и Бис-3 (б, г) в воде в отсутствие (а, б) и в присутствии  $2 \times 10^{-3}$  моль/л КБ8 (в) и  $5 \times 10^{-5}$  моль/л КБ7 (г). Концентрация красителей  $6.5 \times 10^{-6}$  моль/л. В рамках — время измерения спектров.

КБ8 усиливается в ряду Бис-3—Бис-4—Бис-6 в 1.5, 2.2 и 5.6 раза.

В обескислороженных водных растворах бис-ТКЦ в присутствии КБ7 и КБ8 наблюдали значительное усиление термически активированной замедленной флуоресценции ДФ Бис-4 и ДФ Бис-6. Время затухания замедленной флуоресценции ДФ Бис-4 в присутствии КБ7 и КБ8 составляют 2.8 и 4.6 мс, тогда как время затухания замедленной флуоресценции ДФ Бис-6 составляет 1.1 и 0.7 мс. Наиболее интенсивную замедленную флуоресценцию проявляют Бис-3 и Бис-4 в присутствии КБ8. Усиление интенсивности термически активированной замедленной флуоресценции в присутствии кавитандов предполагает увеличение квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние бис-ТКЦ.

Наблюдаемые изменения спектрально-люминесцентных свойств ДФ и МФ Бис-4 и Бис-6 в

присутствии КБ7 и КБ8 подобны изменениям спектрально-люминесцентных свойств димеров и мономеров тиакарбоцианинов [10–15], что предполагает образование комплексов мономерной и димерной форм бис-ТКЦ с кавитандами.

#### Триплет-триплетное поглощение

Ранее нами было показано, что Бис-3 и Бис-6 в спиртовых растворах способны к переходу в триплетное состояние и образованию *цис*-изомера [24–26]. Разностный спектр триплет-триплетного (Т-Т) поглощения бис-тиакарбоцианинов характеризуется одной полосой с максимумом при 610–620 нм, тогда как в разностном спектре *цис*-изомера имеются две полосы поглощения с максимумами при 540 и 500 нм. В настоящей работе методом нс-лазерного фотолиза исследованы спектральные изменения Бис-3 и Бис-6 в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. На рис. 4а, б

**Таблица 2.** Константа скорости тушения Т-состояния ( $k_q$ ) бис-красителей *n*-нитроацетофеноном в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8

| Система |                   | $k_q$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> |
|---------|-------------------|----------------------------------------------|
| Бис-3   | /H <sub>2</sub> O | $2.0 \times 10^9$                            |
|         | /КБ7              | $2.0 \times 10^8$                            |
|         | /КБ8              | $2.3 \times 10^8$                            |
| Бис-6   | /H <sub>2</sub> O | $5.5 \times 10^9$                            |
|         | /КБ7              | $1.5 \times 10^9$                            |
|         | /КБ8              | $1.8 \times 10^9$                            |

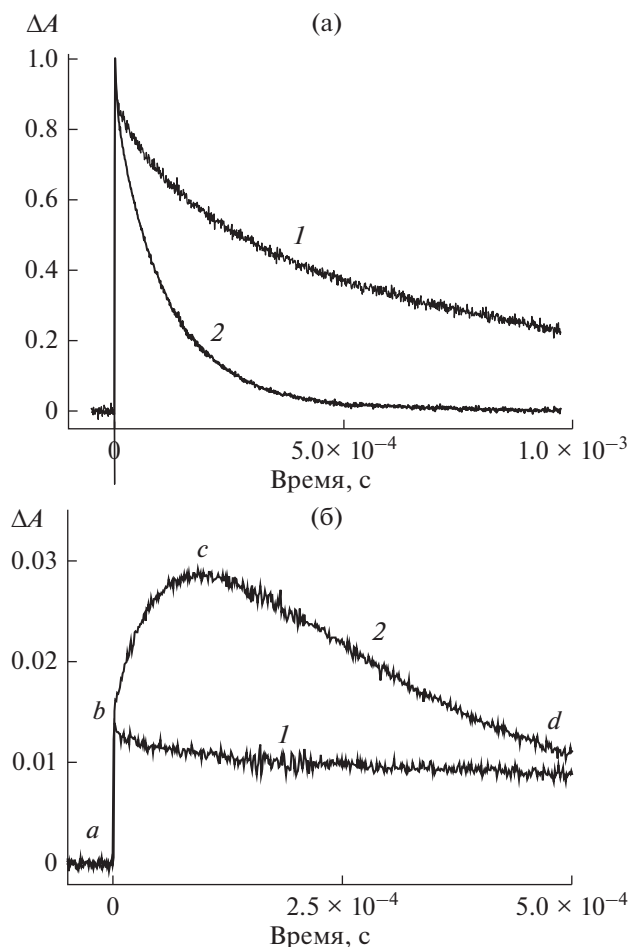
приведены разностные спектры поглощения Бис-3 и Бис-6 в воде, измеренные через различное время после лазерного импульса. Спектры характеризуются наличием положительных и отрицательных максимумов. Отрицательные максимумы при 510 и 560 нм отражают уменьшение поглощения (выцветание) ДФ и МФ красителей, соответственно. В разностном спектре поглощения Бис-6 (рис. 4а) наблюдаемые относительно узкая полоса при 535 нм и более широкая при 640 нм относятся к Т-Т поглощению ДФ Бис-6, что подтверждается практически полным исчезновением поглощения после насыщения раствора кислородом воздуха. Наличие двух полос в спектре Т-Т поглощения является характерным как для “водных димеров”, так и димерных комплексов тиакарбоцианинов с КБ7 и КБ8 [9, 14, 15]. Время жизни Т-состояния Бис-6 в воде составляет 75 мкс и сокращается до 2 мкс в присутствии кислорода воздуха. В разностном спектре воздушно насыщенного водного раствора Бис-6 наблюдали незначительное поглощение при 530 нм и выцветание при 560 нм, что указывает на образование *цис*-изомера МФ красителя. Время жизни *цис*-изомера превышает 5 мс. Из полученных результатов следует, что лазерное возбуждение Бис-6 в воде приводит в основном к заселению триплетного уровня ДФ. Наблюдаемый разностный спектр поглощения водного раствора Бис-6 является спектром Т-Т поглощения ДФ красителя.

В отличие от Бис-6 в разностном спектре поглощения Бис-3 (рис. 4б) имеет место выцветание при 550 нм, что связано с фотоизомеризацией МФ красителя. Максимум поглощения фотоизомера расположен при 530 нм и близок к максимуму Т-Т поглощения ДФ Бис-3 (535 нм). Полоса при 620 нм обусловлена Т-Т поглощением как ДФ, так и МФ Бис-3. Время жизни Т-состояния ДФ и МФ Бис-3 составляет 40 и 3 мкс соответственно. Время жизни *цис*-изомера Бис-3 равно ~1 мс.

Таким образом, Бис-3 и Бис-6 в воде способны к переходу в триплетное состояние и к реакции фотоизомеризации. Основным результатом импульсного фотовозбуждения Бис-6 является заселение Т-уровня ДФ красителя, тогда как фотовозбуждение Бис-3 приводит к образованию *цис*-изомера МФ и к заселению Т-уровня как ДФ, так и МФ. При этом для Бис-6 время жизни Т-состояния ДФ и *цис*-изомера МФ превышает время жизни Т-состояния ДФ и *цис*-изомера МФ для Бис-3.

При добавлении КБ7 и КБ8 к водным растворам Бис-3 и Бис-6 наблюдали изменения в разностных спектрах поглощения, обусловленные комплексообразованием с КБ7 и КБ8. Разностный спектр Т-Т поглощения обескислороженного водного раствора Бис-6 в присутствии КБ8 (рис. 4в), подобен разностному спектру поглощения красителя в отсутствие КБ8 (рис. 4а). При добавлении КБ8 наблюдали батохромный сдвиг на 5 нм максимума Т-Т поглощения Бис-6 при 535 нм и увеличение поглощения в ~2 раза, что указывает на увеличение интеркомбинационной конверсии Бис-6 в триплетное состояние при комплексообразовании с КБ8. Время жизни Т-состояния комплекса ДФ с КБ8 Бис-6 сокращается до 10 мкс в воздушно насыщенном растворе. В спектре также имеет место выцветание комплекса МФ с КБ8 Бис-6 с максимумом при 590 нм, батохромно смещенным на 30 нм относительно максимума выцветания МФ Бис-6. Выцветание при 590 нм обусловлено обеднением основного уровня комплекса МФ с КБ8 вследствие образования *цис*-фотоизомера.

На рис. 4б представлен разностный спектр поглощения обескислороженного водного раствора Бис-3 в присутствии КБ7 при лазерном возбуждении. Из сравнения рис. 4г и 4б следует, что в присутствии КБ7 происходит увеличение степени выцветания ДФ Бис-3. Последнее указывает на более эффективное участие ДФ в фотопроцессах при комплексообразовании с КБ7. Дезактивация Т-состояния комплекса Бис-3 с КБ7 описывается двухэкспоненциальной кинетикой с  $\tau_1 = 20$  мкс (МФ) и  $\tau_2 = 180$  мкс (ДФ). Полоса при 460 нм относится к поглощению фотоокисленной формы Бис-3, что подтверждается исчезновением поглощения в присутствии аскорбиновой кислоты как донора электрона. Образование полуокисленной формы димера 3,3'-диэтилзамещенного ТКЦ в комплексе с КБ7 было обнаружено в [10]. Таким образом, влияние КБ7 проявляется в усилении интеркомбинационной конверсии ДФ в триплетное состояние, увеличении времени жизни Т-состояний ДФ и МФ, а также в увеличении времени жизни *цис*-изомера МФ до ~3 мс.



**Рис. 5.** Кинетические кривые дезактивации триплетного состояния Бис-3 ( $5.3 \times 10^{-6}$  моль/л) в присутствии КБ8 ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л) при 540 нм (а) в отсутствие (1) и в присутствии (2) *n*-НАФ ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л). Кинетические кривые образования и гибели катион-радикала Бис-3 в комплексе с КБ8 в присутствии *n*-НАФ при 460 нм (б, 2).

#### Реакция фотоокисления

Исследовали способность Бис-3 и Бис-6 в триплетном состоянии вступать в реакцию фотоокисления акцептором электрона (*n*-нитроацетофенон, *n*-НАФ) в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8 в воде. Реакция фотоокисления протекает через триплетное состояние, что следует из сокращения времени жизни триплетного состояния бис-ТКЦ в присутствии акцептора электрона. В табл. 2 приведены значения констант скорости  $k_q$  тушения Т-состояния *n*-НАФ.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что константа скорости тушения Т-состояния *n*-нитроацетофеноном в отсутствие КБ7 и КБ8 для Бис-6 в  $\sim 2$  раза больше, чем для Бис-3. При тушении Т-состояния комплексов Бис-3 с КБ8 в разностном спектре поглощения наблюдали воз-

никновение полосы поглощения при 460 нм, относящейся к катион-радикалу Бис-3. Катион-радикал образуется в результате одноэлектронного фотоокисления комплексов, что подтверждается исчезновением поглощения при добавлении аскорбиновой кислоты как донора электрона. На рис. 5а приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния комплексов Бис-3 с КБ8 в отсутствие и в присутствии *n*-НАФ. На рис. 5б приведена кинетика образования и гибели катион-радикала (2), из которой видно, что кривая 2 состоит из трех участков: *a*–*b*, *b*–*c* и *c*–*d*. Участок *a*–*b* отражает быстрое ( $< 0.01$  мкс) увеличение поглощения  $\Delta A$ . Участок *b*–*c* отражает относительно медленное (50 мкс) увеличение  $\Delta A$  в результате реакции переноса электрона между *n*-НАФ и комплексом Бис-3@КБ8, приводящей к образованию катион-радикала Бис-3. Участок *c*–*d* отражает процесс относительно медленной гибели радикального продукта с временем жизни, превышающим 200 мкс.

#### ВЫВОДЫ

Красители бис-ТКЦ находятся в метаноле и в воде в виде двух форм: интенсивно флуоресцирующей мономерной и слабо флуоресцирующей димерной. Димерная форма проявляет малоинтенсивную термически активированную замедленную флуоресценцию. Бис-ТКЦ проявляют способность к комплексообразованию с кукурбит[7,8]урилами в воде, приводящему к увеличению интенсивности флуоресценции как мономерной, так и димерной форм. Наибольшее увеличение интенсивности флуоресценции имеет место при комплексообразовании мономерной формы с КБ7 и димерной формы с КБ8. Комплексообразование также увеличивает интенсивность и время затухания замедленной флуоресценции димерной формы бис-ТКЦ. Установлена способность Бис-6 и Бис-3 к переходу в триплетное состояние и к реакции фотоизомеризации в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. Бис-3 и Бис-6 в триплетном состоянии также вступают в реакцию фотоокисления *n*-нитроацетофеноном в отсутствие и в присутствии КБ8 и КБ7 в воде.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектрально-кинетических исследований и Российского научного фонда (проект № 22-13-00064) в части спектрально-люминесцентных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса, 4-е издание. Л.: Химия, 1980. 672 с.

2. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 2007.
3. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 484.
4. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 446.
5. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 26.
6. Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 239.
7. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1. P. 1455.
8. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 44.
9. Алфимов М.В., Чибисов А.К., Захарова Г.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2020. Т. 63. № 8. С. 63.
10. Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 152.
11. Захарова Г.В., Жижимов Д.А., Авакян В.Г. и др. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 104.
12. Zakharova G.V., Zhizhimov D.A., Sazonov S.K. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2015. V. 302. P. 69.
13. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 210.
14. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В. и др. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 480.
15. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В. и др. // Изв. АН, Сер. хим. 2022. № 2. С. 199.
16. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 388.
17. Захарова Г.В., Гутров В.Н., Алфимов М.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 5. С. 421.
18. Ищенко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1708.
19. Киприанов А.И. // Успехи химии. 1971. Т. 15. № 7. С. 1283.
20. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. № 3. P. 323.
21. Киприанов А.И., Буряк В.Ю. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 9. № 6. С. 1257.
22. Давыдов С.А. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
23. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 371.
24. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 3. P. 886.
25. Чибисов А.К., Захарова Г.В., Гернер Х., Толмачев А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 2. С. 58.
26. Чибисов А.К., Захарова Г.В. // Журн. науч. прикл. фотографии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1.
27. Федотова Т.В., Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 508. С. 97.
28. Мушало И.Л., Согуляев Ю.А., Толмачев А.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. С. 1177.
29. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 381.
30. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.

УДК 681.586.5+544.774.4

## ДЕТЕКТОРЫ ПЛАМЕНИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

© 2023 г. Д. Н. Певцов<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Дёмкин<sup>b</sup>, А. В. Кацаба<sup>b, c</sup>, А. В. Гадомская<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект ак. Семёнова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>b</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

<sup>c</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 53, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: pevtsov.dn@phystech.edu

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

В работе рассмотрена возможность применения полупроводниковых нанокристаллов в фотодетекторах для оптической регистрации открытого пламени. Проведена конкретизация границ спектральной области чувствительности датчиков пламени. В соответствии с этим синтезированы коллоидные нанокристаллы сульфида свинца, поглощающие в диапазоне 1–1.5 мкм. Из полученных частиц изготовлены фоторезисторы с разным лигандным составом. Для полученных образцов измерены вольт-амперные характеристики и рассчитаны характеристики фоточувствительности и удельной обнаружительной способности. Сделана теоретическая оценка дальности обнаружения пламени для полученных образцов. Показано, что возможно уверенное детектирование фотосигнала на расстоянии более 80 м.

**Ключевые слова:** оптические датчики пламени, полупроводниковые нанокристаллы, сульфид свинца, фоторезисторы

**DOI:** 10.31857/S0023119323040101, **EDN:** QNZEBJ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ввиду увеличения числа пожаров все более востребовано раннее обнаружение возгорания в закрытых помещениях [1]. На сегодняшний день наиболее распространенными датчиками возгорания в закрытых помещениях являются температурные и дымовые детекторы пламени. Основной принцип работы этих детекторов заключается в реагировании на последствия взаимодействия пламени с окружающей средой (выделение тепла, дыма и газов) [2]. Несмотря на свою низкую стоимость, данные детекторы обладают конечным временем срабатывания, которое определяется расположением датчика в помещении и масштабом возгорания.

В помещениях, в которых хранятся легковоспламеняющиеся вещества (например, газ, нефтепродукты, химические вещества), критична скорость реакции противопожарной системы на возгорание. Для обеспечения пожарной безопасности в таких помещениях требуется применение детекторов открытого пламени, имеющих малое время

срабатывания. Для этого применяются оптические детекторы на основе полупроводниковых чувствительных элементов. Такие детекторы обладают временем срабатывания менее десяти секунд [2].

Основой конструкции оптических датчиков пламени являются инфракрасные оптические детекторы. Для корректной работы таких детекторов требуется поддержание их низкой рабочей температуры [3]. Поэтому конструкция детекторов пламени на их основе требует массивного корпуса. Сложность проектирования, изготовления и поддержания заявленных характеристик таких датчиков приводит к значимой стоимости конечного продукта. Высокая стоимость и габариты современных оптических детекторов пламени не позволяют использовать их для обеспечения пожарной безопасности бытовых и небольших складских помещений.

Актуальным решением миниатюризации и удешевления оптических детекторов пламени является применение инфракрасных фотодетекторов на основе полупроводниковых коллоидных

нанокристаллов [4, 5]. Такие фотодетекторы работают при комнатной температуре и обладают характеристиками, сравнимыми с охлаждаемыми аналогами.

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы — наночастицы, обладающие зависимостью длинноволнового края поглощения от размера. Это является следствием эффекта размерного квантования электронных уровней полупроводника при размерах частиц сравнимых с боровским радиусом экситона [6, 7].

Коллоидные нанокристаллы получают методом высокотемпературного коллоидного синтеза. Данный метод не подразумевает использование дорогостоящего специального оборудования и требует только доступные химические реактивы [8, 9]. При этом легко реализуема горизонтальная масштабируемость производства коллоидных нанокристаллов.

Создание инфракрасных фотодетекторов на основе коллоидных нанокристаллов требует решения ряда задач, направленных на разработку и оптимизацию методов синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов, замены лигандов [10–12] и создания фоточувствительной структуры [13, 14]. Поэтому целью данной работы является демонстрация возможности создания детектора пламени на основе коллоидных полупроводниковых нанокристаллов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез наночастиц*

В ходе синтеза использовались следующие вещества и реактивы: хлорид свинца (II) ( $\text{PbCl}_2$ , Alfa Aesar, 99.999%), оксид свинца (II) ( $\text{PbO}$ , Alfa Aesar, 99.99%) сера (СПЕКТР-ХИМ, 99.9%), олеиламин (OLA, Acros, 80–90%, technical grade), 1-децен (Компонент-реактив, 90%), триоктилфосфин (TOP, Acros, 90%), олеиновая кислота (OA, 80–90%, technical grade), н-гексан (Macron, 99%).

#### **Синтез 1**

В сосуд Шленка вносились 0.3 ммоль порошка серы, 1 мл OLA и перемешивались в токе аргона при температуре 90°C в течение часа. Далее в трехгорлую колбу вносились 1 ммоль порошка  $\text{PbO}$ , 1 мл OLA, 3 мл децена и перемешивались при температуре 130°C в токе аргона в течение часа. Далее температура понижалась до 100°C и вносился 1 мл прекурсора серы. Спустя 6 мин добавлялись 0.25 мл TOP. Реакция останавливалась резким охлаждением.

#### **Синтез 2**

В сосуд Шленка вносились 0.16 ммоль порошка серы, 1 мл OLA и перемешивались в токе аргона при температуре 90°C в течение часа. Далее в трехгорлую колбу вносились 2.3 ммоль порошка

$\text{PbCl}_2$ , 4 мл OLA и перемешивались при температуре 130°C в токе аргона в течение часа. Далее температура понижалась до 120°C и вносился 1 мл прекурсора серы. Спустя 60 мин реакция останавливалась резким охлаждением, после чего добавлялись 0.5 мл OA и 1.5 мл н-гексана.

Для обеих методик синтеза использовалась следующая постсинтетическая обработка: к 1 мл реакционной смеси добавлялись 2 мл смеси изопропанол : ацетон (в соотношении 1 : 2), после чего раствор центрифугировался при скорости 3000 об./мин в течение 3 мин. После этого надосадочная жидкость сливалась, осадок редиспергировался в н-гексане. Процедура повторялась 3 раза, после чего осадок высушивался от остатков растворителя и диспергировался в н-гексане.

Экситонный пик поглощения полученных нанокристаллов лежал в области 1.30–1.45 мкм.

### *Изготовление электродов*

Для отработки методов создания детекторов пламени изготавливались золотые электроды на кремниевой подложке. Для этого использовались окисленные кремниевые пластины диаметром 100 мм (толщина слоя  $\text{SiO}_2$  составляла 450 нм). На пластины напыляли хром и золото согласно шаблону; толщина слоев — 10 и 90 нм соответственно. После напыления хрома и золота пластины разрезались на отдельные электроды. Контроль качества изготовления электродов производили оптическими и электрическими методами.

Подготовка электродов производилась следующим образом: сначала они помещались в н-метилпирролидон, нагретый до 80°C, для удаления защитного слоя фоторезиста. Затем электроды промывались в кипящем изопропанол для очистки электродов от остаточных загрязнений.

### *Изготовление образцов фоторезисторов*

**Метод 1 ( $\text{SCN}^-$ ).** Подготовленный электрод помещается на спин-коатер и раскручивается до скорости 3000 об./мин. На подложку с помощью дозатора впрыскивается 40 мкл раствора НК, после чего спустя 25 с наносится 50 мкл раствора роданида аммония (концентрация 17.5 мг/мл) в ацетонитриле. Через 25 с производится пятикратная промывка 60 мкл ацетонитрила.

**Метод 2 (TBAI).** Подготовленный электрод помещается на спин-коатер и раскручивается до скорости 3000 об./мин. На подложку с помощью дозатора впрыскивается 40 мкл раствора НК, после чего спустя 25 с наносится 50 мкл раствора йодида тетрабутиламмония (концентрация 25 мг/мл) в ацетонитриле. Через 25 с производится пятикратная промывка 60 мкл ацетонитрила.

**Метод 3 (EDT).** Подготовленный электрод помещается на спин-коатер и раскручивается до скорости 3000 об/мин. На подложку с помощью дозатора впрыскивается 40 мкл раствора НК, после чего спустя 25 с наносится 50 мкл раствора этан-1,2-дитиола (0.5%) в ацетонитриле. Через 25 с производится пятикратная промывка 60 мкл ацетонитрила.

**Метод 4 ( $S^{2-}$ ).** Подготовленный электрод помещается на спин-коатер и раскручивается до скорости 3000 об/мин. На подложку с помощью дозатора впрыскивается 40 мкл раствора НК, после чего спустя 25 с наносится 50 мкл раствора сульфида натрия в формамиде. Через 25 с производится четырехкратная промывка 60 мкл формамида.

**Метод 5 ( $PbI_2$ ).** Рабочий раствор готовится согласно методике из работы [15]. Далее подготовленный электрод помещается на спин-коатер и раскручивается до скорости 3000 об/мин. На подложку с помощью дозатора впрыскивается 40 мкл раствора НК.

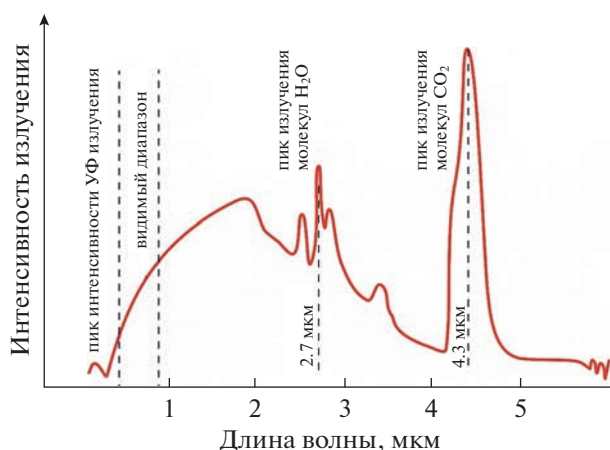
#### *Измерение электрофизических характеристик*

Оценка фотоэлектрических характеристик детекторов пламени на основе НК проводилась по величине сопротивления фоторезисторов при различных уровнях освещенности активной площади детекторов. Измерения вольт-амперных характеристик проводились по следующей методике. Исследуемый образец помещался в специальный держатель, который обеспечивал его позиционирование и электрический контакт подпружиненных позолоченных электродов с образцом. В качестве источника напряжения использовался программируемый блок питания АКИП 1142/3G. Измерения тока, протекающего через образец, проводилось с помощью преобразователя ток-напряжение и вольтметра АКИП В7-78/1. Диапазон изменения смещения — 0.0–5.0 В с шагом 0.1 В. Измерения проводились при отсутствии внешней засветки и при плотности мощности падающего монохроматического света, равной 2.5 мВт/см<sup>2</sup>. Для этого использовался лазер с длиной волны 980 нм и мощностью излучения 30 мВт. Для регулирования мощности падающего излучения луч лазера был сфокусирован, а измерения проводились в пятне лазера диаметром 40 мм; площадь активной площадки образца — 0.05 мм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Конкретизация границ области инфракрасного спектрального диапазона чувствительности фотодетекторов*

Эффективная работа детектора в ИК-диапазоне возможна при правильном выборе рабочего диапазона устройства. На рис. 1 приведен харак-



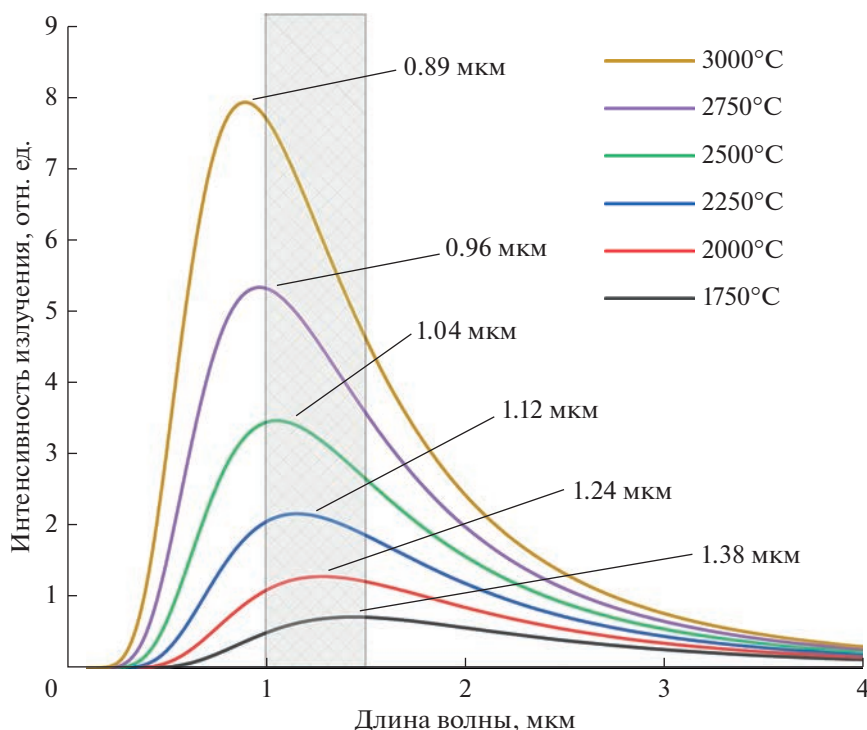
**Рис. 1.** Спектр излучения пламени при сгорании углеводородов.

терный спектр излучения пламени при сгорании углеводородов. Спектр представляет из себя комбинацию спектра излучения абсолютно черного тела определенной температуры и пиков около 2.7 и 4.3 мкм, которые соответствуют пикам интенсивности излучения молекул  $H_2O$  и  $CO_2$  — основным продуктам сгорания большинства органических соединений.

Известно, что спектр излучения абсолютно черного тела, который является частью реального спектра пламени, определяется его температурой. В табл. 1 приведена максимальная (достижимая) температура пламени адиабатического горения основных видов топлива, органических веществ и газов [16]. Адиабатическая температура горения — это расчетная величина, которая не учитывает теплообмен с окружающей средой и используется для моделирования пожаров. Она отражает, до какой температуры нагреваются продукты горения [17].

Адиабатическая температура горения основных видов топлива и органических веществ находится в диапазоне от 1750 до 3000°C. На рис. 2 приведены спектры излучения абсолютно черного тела при данных температурах.

Большинство полупроводниковых оптических датчиков пламени нацелены на рабочий диапазон 4–5 мкм — область с наибольшей интенсивностью излучения молекул  $CO_2$ . Для таких фотодетекторов соотношение сигнал/шум падает с ростом длины волны. Поэтому, датчики, работающие в среднем ИК-диапазоне, обладают низкой чувствительностью и, ввиду малого соотношения сигнал/шум, требуют наличия системы охлаждения в конструкции прибора. Другим недостатком является неспособность детектировать безуглеродные продукты горения, что является критическим, напри-



**Рис. 2.** Спектры излучения абсолютно черного тела при разных температурах. Заштрихованная область – предлагаемый рабочий диапазон.

мер, при производстве ряда азотных и фосфорных удобрений.

Детектирование пламени в области 1.0–1.5 мкм позволяет фиксировать продукты горения любого состава в широком диапазоне температур. Это

возможно за счет детектирования теплового излучения продуктов горения. Стоит отметить, что этот диапазон захватывает область максимальной интенсивности теплового излучения большинства широко используемых видов топлива, растворите-

**Таблица 1.** Максимальная (достижимая) температура пламени адиабатического горения основных видов топлива, органических веществ и газов. Окислитель – воздух

| Вещество      | Температура горения, °C | Вещество       | Температура горения, °C |
|---------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| Ацетальдегид  | 2015                    | Декан          | 2013                    |
| Ацетон        | 1980                    | Этан           | 1971                    |
| Ацетилен      | 2334                    | Этанол         | 1965                    |
| Бензол        | 2090                    | Этилен         | 2102                    |
| Бутан         | 1975                    | Гексан         | 1965                    |
| Сероуглерод   | 1984                    | Метан          | 1963                    |
| Циклогексан   | 2323                    | Метанол        | 1949                    |
| Природный газ | 1850                    | Аммиак         | 2572                    |
| Пентан        | 1977                    | Угарный газ    | 1115                    |
| Пропан        | 1977                    | Диборан        | 3077                    |
| Толуол        | 2071                    | Гидразин       | 2764                    |
| Белый фосфор  | 2969                    | Водород        | 1896                    |
| Фосфин        | 2866                    | Силан          | 2770                    |
| Бензин        | 1300                    | Древесина      | 1980                    |
| Мазут         | 2102                    | Антрацит       | 2180                    |
| Керосин       | 2093                    | Каменный уголь | 2172                    |

**Таблица 2.** Обозначения образцов и замещающих лигандов

| Номер образца | Прекурсор свинца  | Замещающий лиганд |
|---------------|-------------------|-------------------|
| 1             | PbO               | SCN <sup>-</sup>  |
| 2             | PbCl <sub>2</sub> | SCN <sup>-</sup>  |
| 3             | PbO               | EDT               |
| 4             | PbCl <sub>2</sub> | EDT               |
| 5             | PbO               | TBAI              |
| 6             | PbO               | S <sup>2-</sup>   |
| 7             | PbO               | PbI <sub>2</sub>  |

лей и газов. Другим преимуществом детекторов, работающих в данном диапазоне, является более высокое соотношение сигнал/шум по сравнению со средним ИК-диапазоном.

#### Фоточувствительные характеристики

Для анализа фотоэлектрических характеристик детекторов пламени на основе НК было изготовлено 7 контрольных образцов (табл. 2). Образцы 1–6 состояли из 10 слоев НК каждый, образец 7 содержал 5 слоев НК. После изготовления образцы высушивались в вакууме в течение одного часа для удаления остатков растворителя.

На рис. 3 показаны вольт-амперные характеристики полученных образцов. Каждый из изготовленных образцов характеризуется сопротивлениями при отсутствии и наличии освещения. Величины этих сопротивлений варьируются от единиц мегаом до нескольких гигаом, в зависимости от использованного лиганда и прекурсора свинца. Характерные значения токов при смещении в 5 В находятся в диапазоне от единиц наноампер до одного микроампера. Такие величины токов характерны для промышленных резистивных фотоприемников.

По величине темнового сопротивления можно оценить максимальную удельную обнаружитель-

ную способность фоторезистивного детектора по следующей формуле:

$$D^* = \frac{\sqrt{AI}}{Pi_n}, \quad (1)$$

где  $A$  — площадь активной площадки образца,  $P$  — мощность падающего излучения,  $I$  — фототок, протекающий через образец и  $i_n$  — спектральная плотность темнового шума тока. Для изготовленных электродов  $A = 0.05 \text{ мм}^2$ . При напряжении  $U$  через фоторезистор протекает фототок, равные разнице токов при наличии засветки и ее отсутствии,  $I = U((R - R_d)/RR_d)$ , где  $R_d$  — темновое сопротивление детектора, а  $R$  — сопротивление детектора при освещении. Спектральную плотность темновых шумов можно оценить как

$$i_n = \sqrt{\frac{4kT + 2eU}{R_d}}, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$ ),  $T$  — температура детектора (300 К), а  $e$  — заряд электрона ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ ). При этом чувствительность фоторезистора определяется следующим соотношением:

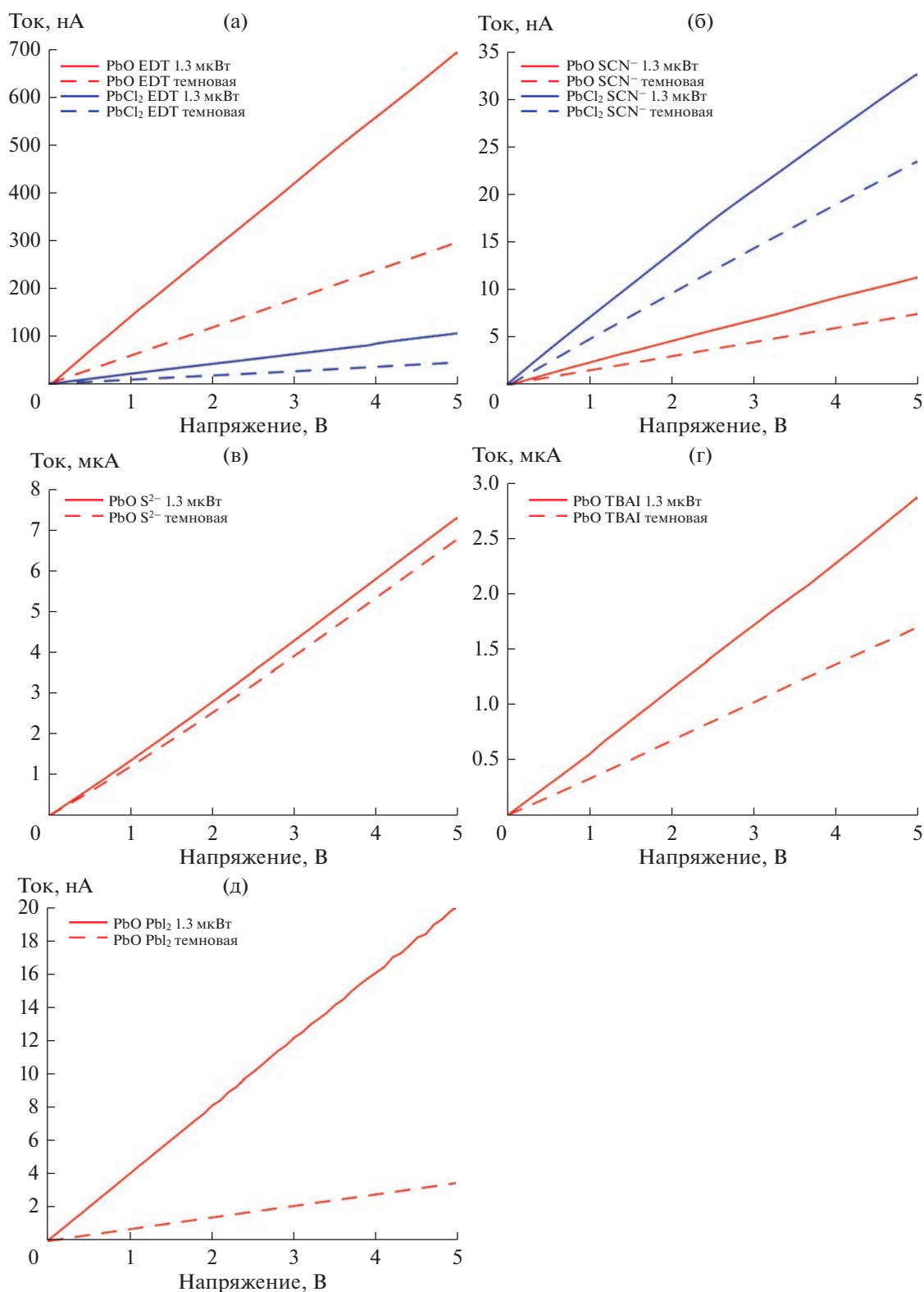
$$S = \frac{I}{P}. \quad (3)$$

Фотоэлектрические характеристики приведены в табл. 3.

При использовании лигандов роданида аммония (SCN<sup>-</sup>, образцы 1 и 2) темновые сопротивления фоторезисторов оказываются одними из наибольших среди всех использованных лигандов. Это приводит к наименьшим значениям спектральной плотности шума фотоприемника. Тем не менее величины удельной обнаружительной способности данных образцов не превышают  $2 \times 10^9 \text{ см} \sqrt{\text{Гц/Вт}}$ . Это обусловлено их низкой чувствительности ввиду малого отношения темновых и световых сопротивлений. Использование хлоридного прекурсора свинца в синтезе НК при-

**Таблица 3.** Фотоэлектрические характеристики изготовленных образцов

| № | Прекурсор свинца  | Замещающий лиганд | $R_d$ , МОм | $R$ , МОм | $R_d/R$ | $I$ , А               | $i_n$ , А/√Гц          | $S$ , мА/Вт | $D^*$ , см √Гц/Вт     | $P_0$ , Вт             | $I_0$ , м | $I_1$ , м |
|---|-------------------|-------------------|-------------|-----------|---------|-----------------------|------------------------|-------------|-----------------------|------------------------|-----------|-----------|
| 1 | PbO               | SCN <sup>-</sup>  | 671         | 440       | 1.53    | $3.91 \times 10^{-9}$ | $4.91 \times 10^{-14}$ | 3.13        | $1.46 \times 10^9$    | $1.57 \times 10^{-11}$ | 7485      | 5.24      |
| 2 | PbCl <sub>2</sub> | SCN <sup>-</sup>  | 211         | 152       | 1.39    | $9.20 \times 10^{-9}$ | $8.75 \times 10^{-14}$ | 7.36        | $1.92 \times 10^9$    | $1.20 \times 10^{-11}$ | 8594      | 8.04      |
| 3 | PbO               | EDT               | 16.80       | 7.2       | 2.33    | $3.97 \times 10^{-7}$ | $3.10 \times 10^{-13}$ | 317         | $2.34 \times 10^{10}$ | $9.77 \times 10^{-13}$ | 29987     | 52.81     |
| 4 | PbCl <sub>2</sub> | EDT               | 115         | 47        | 2.45    | $6.29 \times 10^{-8}$ | $1.19 \times 10^{-13}$ | 50.32       | $9.72 \times 10^9$    | $2.36 \times 10^{-12}$ | 19312     | 21.02     |
| 5 | PbO               | TBAI              | 2.93        | 1.75      | 1.67    | $1.15 \times 10^{-6}$ | $7.43 \times 10^{-13}$ | 920         | $2.84 \times 10^{10}$ | $8.07 \times 10^{-13}$ | 32999     | 89.93     |
| 6 | PbO               | S <sup>2-</sup>   | 0.861       | 0.746     | 1.15    | $8.95 \times 10^{-7}$ | $1.37 \times 10^{-12}$ | 716         | $1.20 \times 10^{10}$ | $1.91 \times 10^{-12}$ | 21430     | 79.32     |
| 7 | PbO               | PbI <sub>2</sub>  | 1400        | 248       | 5.65    | $1.66 \times 10^{-8}$ | $3.40 \times 10^{-14}$ | 13.27       | $8.94 \times 10^9$    | $2.56 \times 10^{-12}$ | 18525     | 10.79     |



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики фоторезисторов на основе НК PbS с заменой лигандов на (а) SCN<sup>-</sup>, (б) EDT, (в) TBAI, (г) S<sup>2-</sup> и (д) I<sub>2</sub>. Сплошные линии — световые характеристики, штриховые линии — темновые характеристики. Красные линии — нанокристаллы с оксидом свинца в качестве прекурсора, синие линии — нанокристаллы с хлоридом свинца в качестве прекурсора.

водит к значительному увеличению фототока. При этом значение удельной обнаружительной способности для разных методов синтеза незначительное для данного лиганда.

Одним из наиболее используемых лигандов, применяемых для изготовления проводящих слоев НК, является этандитиол. Его использование обусловлено тем, что его молекулы обеспечивают сшивку соседних наночастиц между собой за счет наличия двух функциональных групп. Это должно приводить к более высоким проводимостям слоев НК, по сравнению с другими лигандами. Действительно, по сравнению с роданид-анионом токи для образцов с данным лигандом (образцы 3 и 4) выше на 1–2 порядка. При этом отношение темновых и световых сопротивлений для этих образцов заметно выше. Это приводит к тому, что чувствительность образца 3 достигает 0.32 А/Вт, а значение удельной обнаружительной способности достигает  $2.34 \times 10^{10}$  см  $\sqrt{\text{Гц/Вт}}$ , что на порядок выше, чем  $D^*$  образцов 1 и 2. Заметим, что роданид аммония, в отличие от этандитиола, показал себя оптимальным лигандом для фоторезисторов на основе НК HgSe [10].

В отличие от образцов 1 и 2, влияние выбора прекурсора свинца на фоточувствительные характеристики образцов 3 и 4 более ярко выражена. Так, чувствительность образца 3 выше таковой образца 4 более чем в шесть раз, а значение  $D^*$  более чем в два раза. Это противостоит результатам для образцов 1 и 2, где большая чувствительность наблюдалась для прекурсора хлорида свинца. Это показывает, что выбор прекурсора свинца оказывает разное влияние на фоточувствительные характеристики для различных лигандов.

Образец, полученный из хлоридного прекурсора свинца и замещающего лиганда ТВАИ, продемонстрировал отсутствие проводимости. Это, по всей видимости, обусловлено неэффективной методикой замены лигандов при использовании данного прекурсора свинца. Образец 5 продемонстрировал наибольшее значение фототока (1.15 мкА) при отношении темнового к световому сопротивлению, сравнимым с отношением для образцов 1 и 2. Это приводит к максимальному значению чувствительности (0.92 А/Вт) и удельной обнаружительной способности ( $2.84 \times 10^{10}$  см  $\sqrt{\text{Гц/Вт}}$ ).

Лиганды серы ( $\text{S}^{2-}$ ) обеспечивают более тесный контакт между нанокристаллами, что приводит к большим значениям подвижности носителей зарядов в пленках НК. Кроме того, эти лиганды создают на поверхности нанокристалла большое число ловушек. Это приводит к мультипликативному эффекту, при котором наличие захваченных носителей зарядов одного знака в ловушках усиливает ток носителей зарядов другого знака. Несмотря на малое отношение темнового к световому сопротивлений, образец 6 демонстрирует фототок выше,

чем у образцов 3 и 4. При этом значение чувствительности и удельной обнаружительной способности сравнимы с таковыми для образца 5. Следует отметить, что для данного образца характерно наибольшее значение спектральной плотности шума тока — на порядок выше, чем для образцов 3 и 4.

Образец 7 с использованием замены лигандов на  $\text{PbI}_2$  в объеме демонстрирует максимальное отношение темнового к световому сопротивлений и, как следствие, минимальной спектральной плотности шума тока. При этом величина чувствительности достигает 13.3 мА/Вт. Это значение лежит между значениями чувствительности для образцов с лигандами  $\text{SCN}^-$  и EDT. Значение  $D^*$  близко к таковому для образца 4.

#### Теоретическая оценка дальности обнаружения пламени

Оценка дальности обнаружения пламени датчиком производится с использованием тестового очага пожара. Для этого необходимо определить расстояние, на котором отношение сигнал/шум датчика от данного очага составляет значение, равное 1. Также для оценки области применения фотодетектора важной характеристикой является расстояние от очага, при котором фототок детектора достигает заданной величины. В качестве контрольного значения фототока разумно принять величину равную 100 нА, что является достаточным для уверенного детектирования фотосигнала.

Согласно ГОСТ Р 50898-96, в качестве тестового очага пламени используют 650 г н-гептана на площади 0.1 м<sup>2</sup>. Адиабатическая температура горения н-гептана составляет 2469 К [18].

Спектр пламени в диапазоне длин волн до 2 мкм можно считать планковским, плотность мощности излучения которого для температуры  $T$  определяется по закону Стефана–Больцмана:

$$j = \sigma T^4, \quad (4)$$

где  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> К<sup>4</sup>) — постоянная Стефана–Больцмана.

Мощность излучения  $P_s(l)$  источника пламени площадью  $A'$  падающего на детектор площадью  $A$  на расстоянии  $l$ , определяется соотношением:

$$P_s(l) = jA' \frac{A}{4\pi l^2}. \quad (5)$$

Дальность обнаружения пламени определяется из условия равенства мощности излучения  $P_s$  и порога чувствительности датчика ( $NEP$ ), который равен:

$$NEP = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{D^*}, \quad (6)$$

где  $\Delta f$  — полоса пропускания, которую принимают равной 1 Гц. Тогда дальность обнаружения пламени  $l_0$  определяется соотношением:

$$l_0 = \sqrt{\frac{jAA'}{4\pi NEP}}. \quad (7)$$

Для определения расстояния уверенного детектирования фотосигнала  $l_1$ , должно выполняться равенство  $P_s(l_1)$  и  $I_1/S$ , где  $I_1 = 100$  нА. Тогда:

$$l_1 = \sqrt{\frac{jAA'S}{4\pi I_1}}. \quad (8)$$

В табл. 3 приведены рассчитанные значения  $l_0$  и  $l_1$ .

Величина  $l_0$  является предельной теоретической оценкой дальности обнаружения пламени. Поэтому ее характерное значение составляет единицы—десятки километров. Обнаружение пламени на таком расстоянии возможно только в идеальных условиях, т.е. при отсутствии засветки и прямой видимости в отсутствии влияния атмосферы. Более практичной величиной выступает  $l_1$ . Она отвечает расстоянию уверенной регистрации фотосигнала конкретного фотоприемника. По ее величине можно сделать оценку о предельных расстояниях на которых сигнала фотодетектора будет достоверно зарегистрирован в реальных условиях.

Среди исследованных фоторезисторов образцы 1, 2 и 7 продемонстрировали величину  $l_1$  в пределах от 5 до 11 м. Детекторы с такими характеристиками пригодны для использования в небольших технических помещениях. Образцы 3 и 4 обладают расстоянием  $l_1$  около 50 и 20 м соответственно. Это характерные размеры небольших складских помещений и цехов. Рекордные показатели по тому же параметру демонстрируют образцы 5 и 6: расстояние уверенного детектирования фотосигнала составляет более 80 м; такие детекторы могут быть использованы в промышленных помещениях и больших складах.

Следует подчеркнуть, что использованный в измерениях вольт-амперных характеристик источник излучения имел падающую на фотодетектор мощность, которая соответствует мощности рассмотренного тестового очага на расстоянии 26.5 м. Поэтому приведенные в табл. 3 фотоэлектрические характеристики соответствуют оценкам для небольших складских помещений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность применения полупроводниковых нанокристаллов в фотодетекторах для оптической регистрации открытого пламени. Показано, что детектирование пламени в области 1.0–1.5 мкм позволяет фиксировать продукты горения любого состава в широком диапазоне температур. Синтезированы нанокристаллы сульфидов

да свинца, поглощающие в этой области. Изготовлены фоторезисторы на их основе с разным лигандным составом и измерены их фотоэлектрические характеристики. Обнаружено, что образец с оксидом свинца в качестве прекурсора и ТВАИ в качестве замещающего лиганда обладает чувствительностью 0.92 А/Вт и удельной обнаружительной способностью  $2.84 \times 10^{10}$  см  $\sqrt{\text{Гц/Вт}}$ . Сделана теоретическая оценка, что этот образец способен уверенно детектировать тестовый очаг пламени на расстоянии 90 м. Датчики пламени с такими характеристиками могут быть востребованы в больших технических и складских помещениях.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Фондом Содействия Инновациям (договор 49ГУРЭС14/72776 от 27.12.2021).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brushlinsky N.N., Ahrens M., Sokolov S.V., Wagner P. // World fire statistics. CTIF. 2022. № 27.
2. Gaur A. et al. // "Fire Sensing Technologies: A Review" in IEEE Sensors Journal. 2019. 19 (9). P. 3191–3202.
3. Piccardi A., Colace L. // Sensors. 2019. 19. 1360.
4. Adrienne D. Stiff-Roberts // Journal of Nanophotonics. 2019. 3 (1). 031607.
5. Yadav P.V.K. et al. // Chemosphere. 2019. 279. 130473.
6. Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. №. 34. С. 363.
7. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. // Физика и техника полупроводников. 1982. 16 (7). 1209–1214.
8. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2016. 85: 12. 1297–1312.
9. Christopher M. Evans et al. // Journal of Coordination Chemistry. 2012. 65: 13. 2391–2–414.
10. Sokolova D. et al. // Infrared Physics & Technology. 2017. V. 123. 104188.
11. Бричкин С.Б., Гак В.Ю., Спиринов М.Г. // Химия высоких энергий. 2020. 54 (1). 43–53.
12. Гак В.Ю., Гадомская А.В., Спиринов М.Г. // Химия высоких энергий. 2022. 56 (2). 104–114.
13. Nakotte T., Luo H., Pietryga J. // Nanomaterials. 2020. 10. 172.
14. De Iacovo A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. 111. 211104.
15. Rafal Sliz et al. // ACS Nano 2019. 13 (10). 11988–11995.
16. Fristrom R.M. Flame Structures and Processes, Oxford University Press, New York, 1995.
17. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И. Математическая теория горения и взрыва. М.: 1980. 478 с.
18. Engineering ToolBox, (2005). Adiabatic Flame Temperatures. [online] доступно по адресу: [https://www.engineeringtoolbox.com/adiabatic-flame-temperature-d\\_996.html](https://www.engineeringtoolbox.com/adiabatic-flame-temperature-d_996.html) [Accessed 01.02.2023]

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478+546.82+546.92+546.831.4

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2023 г. Н. Н. Вершинин<sup>а, \*</sup>, И. Л. Балихин<sup>а, б</sup>, Е. Н. Куркин<sup>а, б</sup>,  
Е. Н. Кабачков<sup>а, б</sup>, Ю. М. Шульга<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
просп. Академика Семенова, Черноголовка, Московская обл., 1142432 Россия

<sup>б</sup> Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: vernik@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Синтезированы катализаторы окисления СО, включающие кластеры Pt на диоксиде титана с размером частиц оксида 6 и 20 нм. Катализаторы исследованы методами ПЭМ, СРД и РФЭС и найдено, что на поверхности носителя формируются кластеры платины, покрытые смесью оксидов платины. Область когерентного рассеяния кластера Pt близка к 5–6 нм на исследованных оксидных носителях. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления СО при 295 К и малых концентрациях СО (менее 100 мг/м<sup>3</sup>). Найдено, что для катализатора на основе диоксида титана с размером частиц 20 нм при содержании платины 10 мас. % скорость окисления СО выше в 100 раз скорости окисления СО на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы перспективны для применения в каталитических системах очистки воздуха.

**Ключевые слова:** катализатор СО, наночастицы, диоксид титана, платина

**DOI:** 10.31857/S0023119323040149, **EDN:** QOBUDD

Оксид углерода (СО) один из наиболее опасных загрязнителей воздуха, поэтому проводятся исследования по созданию катализаторов СО для систем очистки воздуха, в которых в качестве носителя каталитических металлов используются наноматериалы [1–5]. Ранее нами найдено, что перспективными носителями для создания каталитических систем для окисления СО при комнатной температуре в области малых концентраций (менее 100 мг/м<sup>3</sup>), характерных для бытовых и производственных помещений являются детонационный наноалмаз (ND), плазмохимический карбид кремния (β-SiC) и нитрид титана (TiN), содержащие кластеры платины или палладия [6–9]. Данная работа посвящена синтезу, исследованию физико-химических и каталитических свойств катализатора СО на основе диоксида титана с размером частиц TiO<sub>2</sub> 6 и 20 нм, включающих кластеры платины, в области малых концентраций СО при комнатной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика синтеза катализаторов

В качестве носителя для кластеров платины использовали наночастицы диоксида титана

(TiO<sub>2</sub>). Были использованы следующие наноматериалы: TiO<sub>2</sub>(Ch) (Shanghai Xinglu Chemical Co., Ltd, China) с удельной поверхностью 76 м<sup>2</sup>/г и TiO<sub>2</sub>(G) марки Hombicat UV-100 (Sachtleben Chemie GmbH, Germany) с удельной поверхностью 380 м<sup>2</sup>/г. В табл. 1 указаны характеристики TiO<sub>2</sub> в качестве носителей для катализаторов.

Для получения катализатора на основе наночастиц диоксида титана был использован метод восстановления на поверхности наночастиц носителя кластеров каталитического металла (Pt) из водного раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O и восстановителя (формиата лития – LiCOOH) в присутствии в растворе наночастиц носителя, аналогичный методу, описанному нами ранее [6]. Катализатор получали следующим образом: при 20°C водный раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (10<sup>–2</sup> моль/л) смешивали с водным раствором формиата лития (0.04–0.1 моль/л). Затем, в нагретую до 65°C водную суспензию диоксида титана с концентрацией твердых частиц 0.8 г/л, вводили необходимое количество водного раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O и формиата лития. После периода индукции (8–15 мин) происходит осаждение кластеров платины на поверхности наночастиц диоксида титана. После

**Таблица 1.** Характеристики носителей для катализаторов

| № | Состав                | Изготовитель                             | Структура                                      | Средний размер кристаллитов, нм |
|---|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | TiO <sub>2</sub> (G)  | Sachtleben Chemie GmbH, Germany          | Анатаз, тетрагональная (пр. гр. I4/amd, Z = 4) | 6 ± 1                           |
| 2 | TiO <sub>2</sub> (Ch) | Shanghai Xinglu Chemical Co., Ltd, China | Анатаз, тетрагональная (пр. гр. I4/amd, Z = 4) | 20 ± 2                          |

выдержки раствора в течение 24 ч при комнатной температуре проводили промывку дистиллированной водой (5–6 раз) катализатора от продуктов реакции. Катализатор СО сушили при температуре 80°C в течение 24 ч. После высушивания проводили частичное восстановление поверхности кластеров платины в среде азота, с объемной долей СО 10% при температуре 90°C в течение 4 ч. Водную суспензию диоксида титана (объемом 80 мл), получали ультразвуковой обработкой порошка в воде в течение 30 мин с помощью ультразвукового (УЗ) гомогенизатора марки HD 3200. Затем получали водную суспензию катализатора, которую наносили на пористую пластину (40 × 40 × 6 мм), спеченную из стеклянных шариков диаметром 1 мм, а затем сушили при 80°C в течение 24 ч и дополнительно проводили обработку СО пластины с катализатором.

#### *Приборы для исследования физико-химических свойств катализатора*

Изотермы адсорбции/десорбции азота и измерение удельной поверхности образцов диоксида титана методом БЭТ получали при температуре жидкого азота с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы были кондиционированы при 573 К в среде гелия на станции дегазации FloVac Degasser в течение 3 ч непосредственно перед измерениями. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра DRON ADP-2-02, применяя CuK $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.154056$  нм). Для исследования структуры и состава поверхности катализатора, кластеров платины, нанесенных на диоксид титана, использовали электронный просвечивающий микроскоп марки JEOL JEM 2100 и электронный спектрометр для химического анализа SPECS Phoibos 150 MCD9. Для взвешивания реактивов и образцов использовали электронные весы Acculab марки ALC-80d4.

#### *Методика исследования каталитических свойств*

Исследование кинетики окисления СО в воздухе на катализаторе проводили по методике, описанной нами ранее [8]. Вначале через испытательную камеру в течение 600 с продували газовую

смесь оксида углерода с воздухом с концентрацией СО 150 мг/м<sup>3</sup>. Затем закрывали вентили испытательной камеры и включали побудитель расхода, обеспечивая циркуляцию газовой смеси через образец с катализатором со скоростью 30 см<sup>3</sup>/с. После снижения концентрации СО до 100 мг/м<sup>3</sup> включали цифровой секундомер и регистрировали показания сенсоров. Испытательная камера объемом 0.3 ± 0.003 дм<sup>3</sup> снабжена сенсорами СО, СО<sub>2</sub>, влажности и температуры (RH/T). В качестве сенсоров использовали: сенсор СО марки NAP-505 (Nemoto), оптический сенсор СО<sub>2</sub> марки MSH-P/CO<sub>2</sub>/NC/5/V/P (Dynament), сенсор влажности и температуры марки SHT75 (Sensirion).

#### *Результаты исследования физико-химических свойств катализатора*

На рис. 1 приведены дифрактограммы катализаторов, а на рис. 2 и 3 показано изображение поверхности катализатора на основе диоксида титана, содержащего 10 мас. % Pt. Были исследованы 2 катализатора: состав (а) – TiO<sub>2</sub> с размером кристаллитов 6 нм, содержащий 10 мас. % Pt, состав (б) – TiO<sub>2</sub> с размером частиц 20 нм, содержащий 10 мас. % Pt. По уширению линии 111 платины определяли область когерентного рассеяния (ОКР) кластеров Pt по формуле Шерера. ОКР платины на TiO<sub>2</sub> близка к 6 ± 1 нм для состава (а) и 5 ± 1 нм для состава (б). Из рентгеновских данных была определена ОКР диоксидов титана, которая составила 6 ± 1 нм для состава (а) и 20 ± 2 нм для состава (б). На рис. 2 и 3 видно, что на поверхности катализаторов на основе диоксида титана для состава (а) средний размер кластера платины близок 5 ± 1 нм, а для состава (б) средний размер кластера платины близок 4 ± 1 нм. Следует заметить, что наблюдаются также и сростки кластеров Pt на поверхности носителя, а это очевидно приводит к увеличению ОКР платины по сравнению с одиночными кластерами.

Результаты декомпозиции РФЭ-спектров катализатора Pt/TiO<sub>2</sub> представлены на рис. 3. Спектр Pt4f хорошо описывается двумя дублетами Pt4f<sub>7/2</sub> и Pt4f<sub>5/2</sub> (рис. 3 пик 1 и 2), один из которых с E<sub>св</sub>(Pt4f<sub>7/2</sub>) = 71.4 эВ по своему положению соответствуют металлической платине, второй

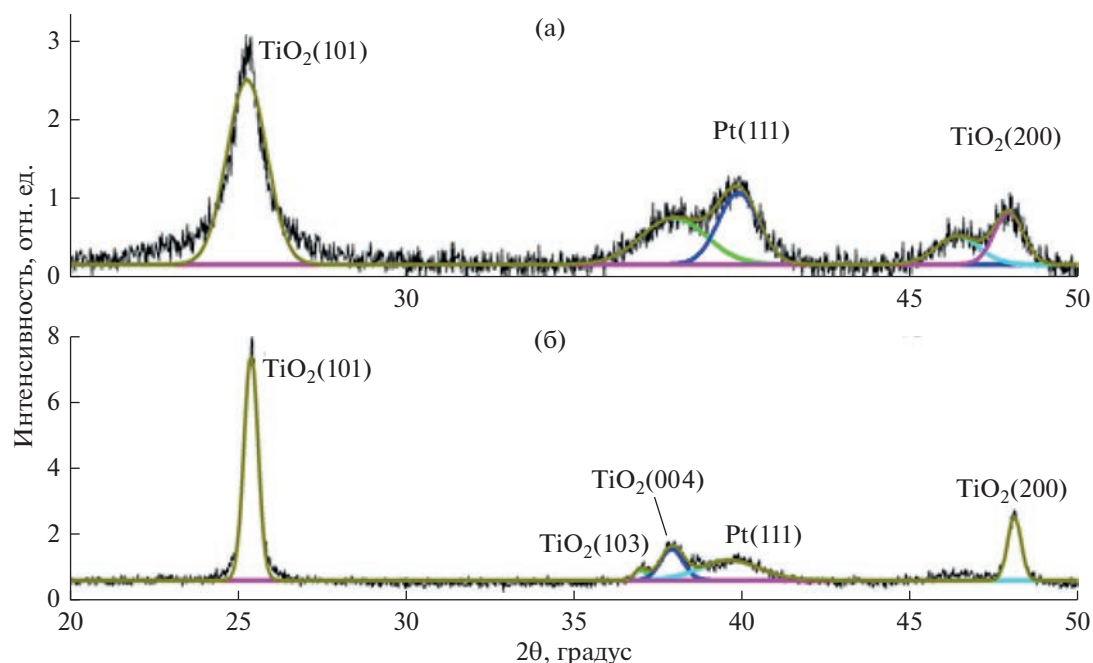


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{TiO}_2$  с содержанием 10 мас. % Pt: а –  $\text{Pt/TiO}_2$  (Germany) и б –  $\text{Pt/TiO}_2$  (China).

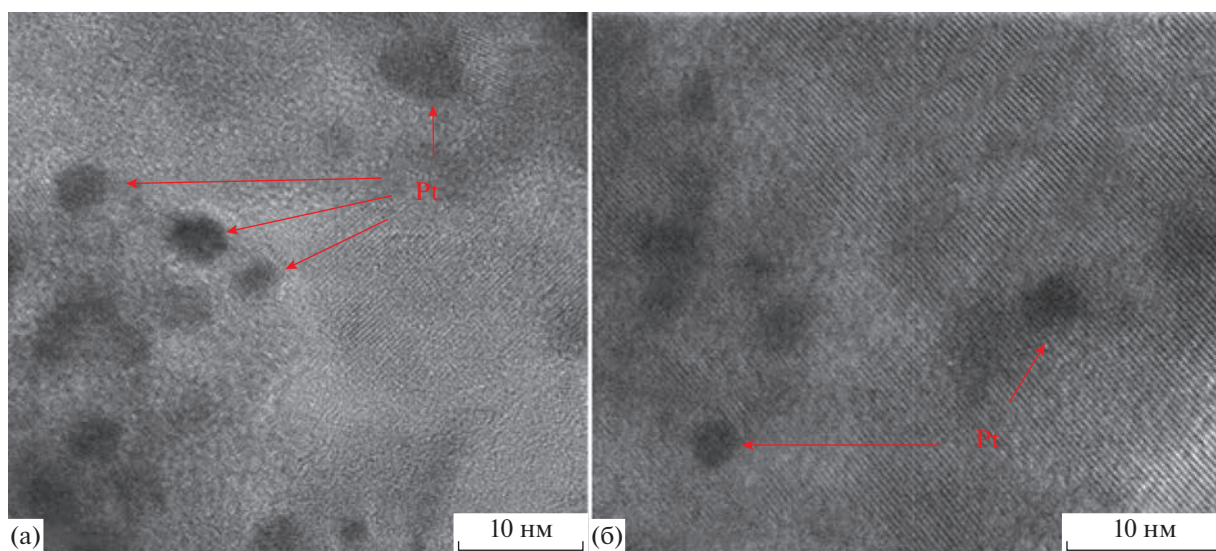


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов: а –  $\text{Pt/TiO}_2$  (Germany) и б –  $\text{Pt/TiO}_2$  (China).

( $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 73.7$  эВ) – оксиду платины общей формулой  $\text{PtO}_x$ . Спин-орбитальное расщепление подуровней  $\Delta E_{\text{св}} = (E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) - (E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{5/2}))$  составляет 3.43 эВ с соотношением интенсивностей 3 : 4. Стоит отметить, что обработка катализатора монооксидом углерода не приводит к полному восстановлению платины на поверхности носителя  $\text{TiO}_2$ .

#### Результаты исследования каталитических свойств образцов

На рис. 4 представлены результаты исследования каталитических свойств при комнатной температуре для трех типов катализаторов CO: 1 – платиновая чернь с удельной поверхностью  $30 \text{ м}^2/\text{г}$  и массой 90 мг, 2 – платина на  $\text{TiO}_2(\text{G})$  с размером

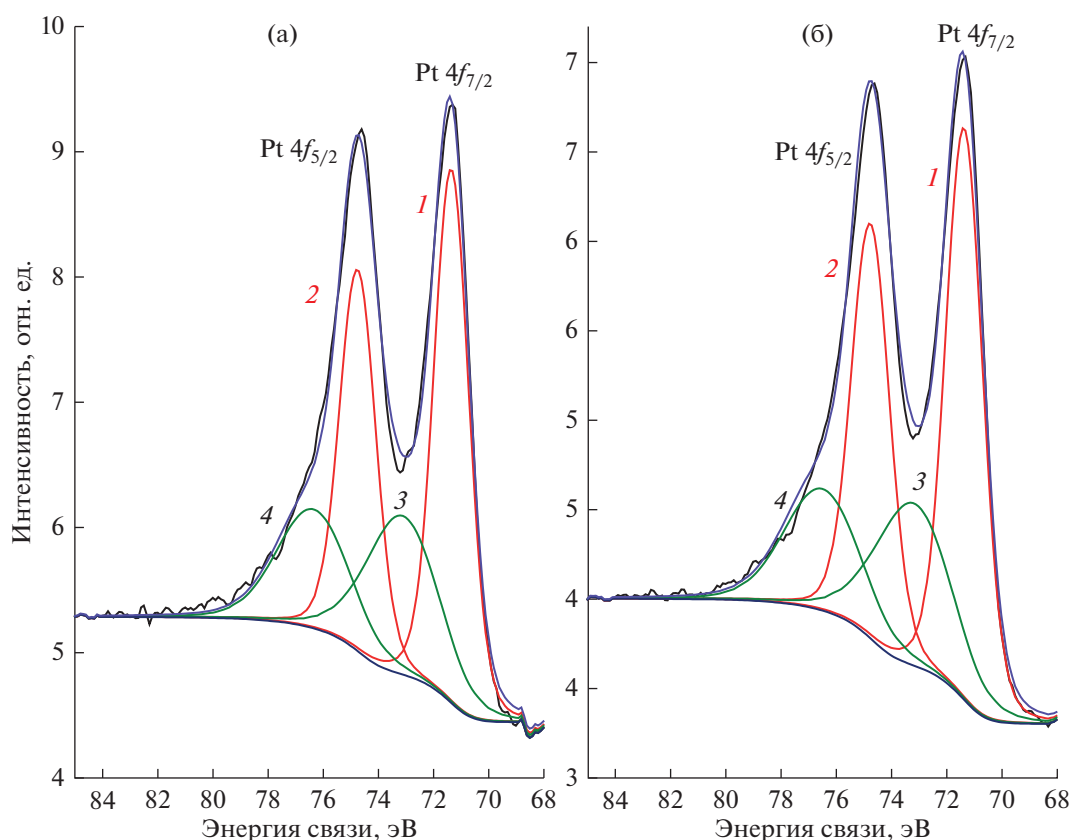
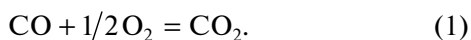


Рис. 3. РФЭ-спектры Pt4f катализаторов: а – Pt/TiO<sub>2</sub> (Germany), б – Pt/TiO<sub>2</sub> (China) после обработки СО.

частиц диоксида 6 нм, 3 – платина на TiO<sub>2</sub>(Ch) с размером частиц диоксида 20 нм. Масса Pt в каждом образце 2 и 3 равна 3 мг при содержании Pt в образце 10 мас. %.

При снижении концентрации СО в испытательной камере одновременно происходит возрастание концентрации СО<sub>2</sub> за счет необратимой реакции окисления СО кислородом воздуха на поверхности катализатора:



Как видно из рис. 4 зависимость концентрации СО от времени в испытательной камере с катализатором описывается уравнением (2):

$$C_{\text{CO}}(t) = C_{\text{CO}}(0)e^{-kt}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{CO}}(t)$  – измеренное значение концентрации СО в испытательной камере,  $C_{\text{CO}}(0)$  – значение концентрации СО в начальный (нулевой) момент времени,  $k$  – константа скорости реакции,  $t$  – время.

Для определения адсорбционных свойств платины в катализаторах и платиновой черни проводили измерение поглощения СО из газовой фазы. Для этого образец с катализатором помещали в испытательную камеру объемом 50 см<sup>3</sup> из нержавеющей

стали, снабженную входным и выходным вентилем для подачи газовой смеси. Испытательную камеру продували сухим азотом со скоростью 50 см<sup>3</sup>/с в течение 100 с, а затем продували смесью СО и N<sub>2</sub> в течение 5 с со скоростью 50 см<sup>3</sup>/с. Затем закрывали входной и выходной вентили и через 10 мин анализировали содержание объемной доли СО. Экспериментально установили, что в течение 10 мин устанавливается близкое к равновесному значение объемной доли СО в испытательной камере. Для анализа СО через 10 мин отбирали 3 см<sup>3</sup> пробы из испытательной камеры, а затем впрыскивали пробу в измерительную камеру объемом 300 см<sup>3</sup>, заполненную воздухом. Объемную долю СО в измерительной камере анализировали сенсором СО марки NAP-505 (Nemoto). Количество адсорбированных поверхностью Pt молекул СО в расчете на единицу массы платины можно вычислить по следующей формуле (3):

$$N_{\text{CO}} = (C_{\text{ic}} - C_{\text{fc}})V_o N_A / 100m_{\text{Pt}}V_M, \quad (3)$$

где  $C_{\text{ic}}$  – начальная объемная доля СО в %,  $C_{\text{fc}}$  – конечная объемная доля СО в %,  $V_o$  – объем испытательной камеры в дм<sup>3</sup>,  $N_A$  – число Авогадро,  $m_{\text{Pt}}$  – масса платины в катализаторе в г,  $V_M$  – молярный объем газа в дм<sup>3</sup>. Массу катализатора под-

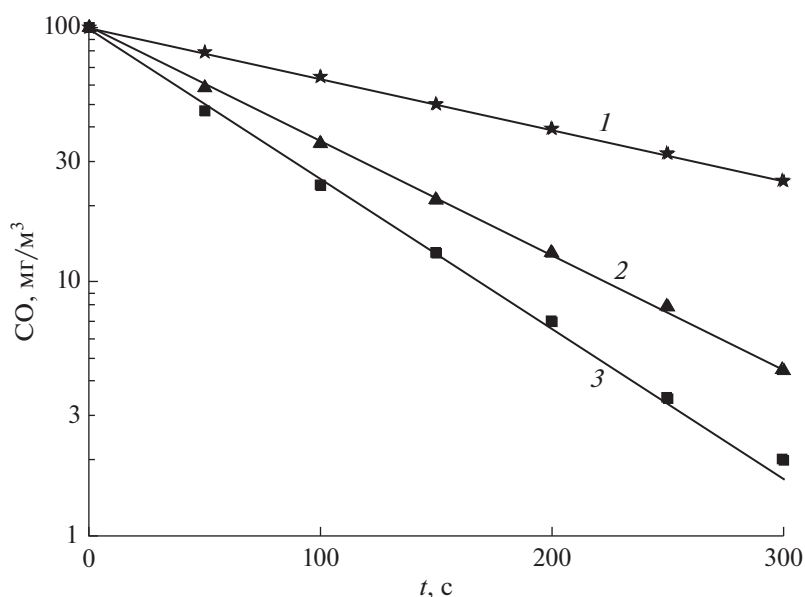


Рис. 4. Кинетика окисления CO в воздухе при 295 К и RH = 30%. 1 – Pt-чернь, 2 – Pt/TiO<sub>2</sub> (Germany), 3 – Pt/TiO<sub>2</sub> (China).

бирали так, чтобы обеспечить значение конечной концентрации в пределах от 0.45 до 0.55 от начальной объемной доли CO равной 1%. Измерения проведены при 295 К и давлении в испытательной камере 101 кПа.

В табл. 2 приведены результаты исследования после обработки экспериментальных данных с использованием уравнений (2) и (3).

$N_{CO(K)}/N_{CO(Pt-чернь)}$  – отношение количества адсорбированных поверхностью Pt молекул CO в расчете на единицу массы Pt на катализаторе к количеству адсорбированных поверхностью Pt-черни молекул CO,  $I(K)/I(Pt-чернь)$  – отношение скоростей реакции окисления CO на катализаторе к скорости реакции CO на Pt-черни при концентрации CO равной 100 мг/м<sup>3</sup>, Pt/TiO<sub>2</sub>(G) – платина на диоксиде титана с размером кристаллитов диоксида титана 6 нм, Pt/TiO<sub>2</sub>(Ch) – платина на диоксиде титана со средним размером частиц диоксида титана 20 нм. В табл. 2 приведена масса платины для образцов катализаторов, которые были исследованы в реакции окисления CO (рис. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и в табл. 2 найдено, что скорость окисления CO на исследованных наноразмерных платинированных оксидных катализаторах в 66–100 раз выше скорости окисления CO на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г. Увеличение скорости реакции окисления CO может быть связано, как с увеличением концентрации молекул CO, адсорбированных поверхностью платины на оксидах по сравнению с платиновой чернью, так и со снижением энергии активации константы скорости реакции окисления CO на поверхности катализатора. Основной вклад в увеличение скорости реакции вносит снижение энергии активации константы скорости реакции окисления CO. Увеличение скорости реакции за счет снижения энергии активации близко к  $20 \pm 2$  для исследованных платинированных оксидов. Из уравнения Аррениуса следует, что при увеличении скорости реакции в  $20 \pm 2$  раз расчетное значение снижения энергии активации составит от 7.0 до 7.6 кДж/моль.

Таблица 2. Результаты исследования свойств катализаторов

| Параметр                                   | Pt-чернь | Pt/TiO <sub>2</sub> (G) | Pt/TiO <sub>2</sub> (Ch) |
|--------------------------------------------|----------|-------------------------|--------------------------|
| Масса платины в образце, мг                | 90       | 3                       | 3                        |
| Размер частиц носителя, нм                 | —        | 6                       | 20                       |
| $N_{CO(K)}/N_{CO(Pt-чернь)}$               | 1        | 3.3                     | 5.0                      |
| Удельная поверхность Pt, м <sup>2</sup> /г | 30       | 99                      | 150                      |
| $I(K)/I(Pt-чернь)$                         | 1        | 66                      | 100                      |

Причиной снижения энергии активации может служить то, что при образовании кластеров Pt на поверхности наночастиц носителя возможно образование гетероэпитаксиального слоя платины, а также образование на поверхности кластера Pt оксидных слоев платины.

Кроме того, при образовании слоя Pt на поверхности носителя возможны искажения решетки платины, которые могут приводить к увеличению количества каталитически активных центров реакции на поверхности кластера. Подобные явления наблюдаются для Pt, нанесенной на поверхность наночастиц Cu–Au [10] и на карбид кремния [8]. Ранее нами обнаружен аналогичный эффект при исследовании каталитических свойств платины, нанесенной на наночастицы нитрида титана [11]. Условия образования тонких слоев Pt на поверхности золота электрохимическим способом описаны в работе [12]. Следует заметить, что максимальной скоростью реакции обладает Pt/TiO<sub>2</sub>(Ch) со средним размером частиц диоксида титана 20 нм. По сравнению с Pt/TiO<sub>2</sub>(G) скорость реакции на Pt/TiO<sub>2</sub>(Ch) выше в 1.5 раза за счет большего количества адсорбционных молекул CO.

## ВЫВОДЫ

В работе показана перспективность использования наноразмерного диоксида титана в качестве носителя для платины с целью создания эффективных катализаторов окисления CO при комнатной температуре и малых концентрациях CO. Синтезированы катализаторы окисления CO, включающие кластеры Pt (10 мас. %) на диоксиде титана с размером частиц оксида 6 и 20 нм. Исследования, проведенные методами ПЭМ, СРД и РФЭС показали, что на поверхности оксидов формируются кластеры платины, покрытые смесью платины с оксидом платины. Исследованы каталитические свойства в реакции окисления CO при комнатной температуре (295 K) и малых концентрациях CO (менее 100 мг/м<sup>3</sup>). Найдено, что для катализатора на основе диоксида титана с размером частиц 20 нм при содержании платины 10 мас. % скорость окисления CO выше в 100 раз скорости окисления CO на платиновой черни с удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы

перспективны для дальнейшего исследования с целью применения в каталитических и фотокаталитических системах очистки воздуха.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Госзаданий ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 0089-2019-007) и ИФТТ РАН (№ 075-00355-21-00) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин Н.Н., Гольдишлегер Н.Ф., Ефимов О.Н., Гусев А.Л. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 8. С. 99.
2. Liyun Zhang, Hongyang Li, Xing Huang, Xueping Sun, Zheng Jiang, Robert Schlogl, Dangsheng Su // *Angewandte Chemie*, 2015. V. 127. P. 1.
3. Sen Lin, Xinxin Ye, Ryan S. Johnson, Hua Guo // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. P. 17319.
4. Rashkeev N.S., Lupini A.R., Overbury S.H., Pennycook S.J., Pantelides S.T. // *Phys. Rev. B* 2007. V. 47. P. 1.
5. Mingming Du, Daohua Sun, Hongwei Yang, Jiale Huang, Xiaolian Jing, Tareque Odoom-Wubah, Haitao Wang, Lishan Jia, Qingbiao Li // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 19150.
6. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. // Патент РФ № 2348090 от 27.02.2009
7. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Alekseenkii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul A. Ya. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. 19: 1. P. 63–68.
8. Вершинин Н. Н., Бакаев В.А., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 1. С. 50.
9. Вершинин Н.Н., Берестенко В.И., Ефимов О.Н., Куркин Е.Н., Кабачков Е.Н. // *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52. № 1. С. 75.
10. Jinhua Yang, Xiaojun Chen, Xianfeng Yang, Jackie Y. Ying // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 10. P. 8976.
11. Coyac D.C., Kabachkov E., Kurkin E., Vershinin N., Balikhin I., Berestenko V., Shulga Y. // *Modern Research in Catalysis*. 2022. T. 11. № 1. C. 1.
12. Liu D., Gokcen U., Bertocci T.P., Moffat // *Science*. 2012. V. 338. P. 1327.

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

### ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ И ОСТРУЮ ТОКСИЧНОСТЬ СЕМЕННЫХ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ СОРТА “МЕТЕОР”

© 2023 г. А. С. Аллаярова<sup>а</sup>, А. В. Шитикова<sup>а</sup>, И. И. Файнгольд<sup>б</sup>, У. Ю. Аллаярова<sup>б</sup>,  
Е. Н. Климанова<sup>б</sup>, Т. Е. Сашенкова<sup>б</sup>, С. В. Демидов<sup>б</sup>, С. Д. Чекалина<sup>б</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>б</sup>, \*

<sup>а</sup> Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

<sup>б</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовано влияние дозы предпосевного  $\gamma$ -облучения клубней на анатомо-морфологическое строение, урожайность и дегустационные свойства картофеля сорта “Метеор”. В картофеле, выращенном из облученных дозами 500–600 Гр клубней, обнаружены морфологические нарушения — клювообразные, сердцевидные клубни крупной фракции, мелкие клубни в форме эмбрионов, хотя во время вегетационного развития не были отмечены внешние анатомо-морфологические различия стеблей и листьев растений картофеля вне зависимости от дозы предпосевного облучения клубней. Облучение дозами 200–300 Гр семенных клубней приводит к наибольшей урожайности и рентабельности, а также наилучшим дегустационным качествам выращенного картофеля. Эксперименты по изучению токсичности облученных дозами 100–1500 кГр клубней картофеля и сока, выделяемого в процессе их радиолитиза дозами 1200–5000 кГр, показали на отсутствие негативного влияния на организм употреблявших их животных. При этом у подопытных животных не наблюдается угнетение физиологических процессов пищеварения, выделения и обмена веществ, а также уровень глюкозы в их крови остается в пределах физиологических референтных значений. Экспериментально установленные наибольшие дозы  $\gamma$ -облучения картофеля и дозы введения водной дисперсии облученного продукта в организм мышей (грамм вещества на 1 кг живой массы животного), не вызвавшие клинических проявлений, составляли 10 г/кг облученного дозой 1500 кГр порошка клубней картофеля или 20 г/кг порошка высушенного сока, выделявшегося в ходе облучения клубней картофеля дозой 2000 кГр.

**Ключевые слова:** картофель, предпосевное  $\gamma$ -облучение, подопытные животные, урожай картофеля, анатомо-морфологическое строение и дегустационные свойства, токсичность

**DOI:** 10.31857/S0023119323040022, **EDN:** QMHGYR

#### ВВЕДЕНИЕ

Картофель является одним из основных продуктов потребления для человека, производимых во всем мире [1], поскольку он является важным источником энергии, углеводов и пищевых волокон, питательные характеристики которого (например, усвояемость крахмала и гликемический индекс) важны для здоровья человека. Срок хранения клубней зависит от многих факторов, при длительном хранении картофеля, происходит снижение веса клубней за счет процессов метаболизма. В процессе транспирации с поверхности клубней, и особенно через образующиеся ростки испаряется большое количество влаги, что приводит не только к потере веса клубней, но также к снижению

товарного качества и неудобствам, связанным с обращением проросшего картофеля. Для торможения этого процесса и продления вегетативной паузы часто применяются химические агенты, которые, при своей высокой эффективности являются экономически затратными, неудобными в обращении и не всегда гарантируют безопасность обработанной продукции, а также негативно влияют на здоровье потребителей в силу наличия остаточных химических соединений в продукте.

Известно [2, 3], что облучение ионизирующим излучением задерживает рост картофеля посредством ингибирования ростовых клеток, а также радиолитиз проводит антисептирование, подавляя жизнедеятельность патогенной микрофлоры. В случае радиационной обработки картофеля перед

хранением в нем сохраняются органолептика и другие потребительские свойства, а также в отличие от обработки химикатами, обработка излучением обеспечивает отсутствие остаточных химических соединений и минимально влияет на биохимические показатели клубней картофеля [4].

Проведенные исследования [2, 3, 5] показали, что для ингибирования прорастания большинства сортов картофеля необходимая доза  $\gamma$ -облучения колеблется от 50 до 250 Гр. Они являются безопасными для последующего применения картофеля для питания, поскольку, согласно заключению объединенного комитета экспертов ФАО/МАГАТЭ/ВОЗ по облучению пищевых продуктов облучение дозой до 10 кГр является безопасным и не представляет токсикологической опасности для здоровья человека [6].

Предпосевное облучение клубней картофеля ионизирующим излучением в определенных дозах оказывает стимулирующий эффект не только на урожайность растений, но и улучшает его качество. Показано [7], что облучение клубней картофеля  $\gamma$ -излучением в дозе 3 Гр или потоком ускоренных электронов в дозе 1 Гр за 2–6 сут до посадки приводит к выведению из состояния покоя большего количества глазков, быстрее пробуждая точки роста, в которых начинается интенсивное деление клеток, что в конечном итоге способствует более интенсивному корнеобразованию и более высокой кустистости наземной массы с повышенной фотосинтетической активностью. Последнее способствует лучшему образованию клубней, повышению их урожайности на 18–25% и содержания крахмала, белков и витамина С на 15–30%.

Очевидно, что эффективность подобного стимулирующего действия ионизирующего излучения на рост картофеля зависит не только от условия облучения, но и от сорта картофеля и условий дальнейшего его выращивания. В настоящей работе этот вопрос рассматривается на примере влияния предпосевного  $\gamma$ -облучения клубней семенного картофеля сорта “Метеор” на потребительские свойства и урожайность картофеля.

В последнее время особенно актуальным является использование крахмала или крахмалосодержащего сырья для получения термопластичного материала с целью разработки различных способов получения биоразлагаемых упаковок [8, 9]. С использованием сравнительно дешевого крахмала из кукурузы и пшеницы получены биоразлагаемые упаковочные материалы [10]. В этом плане весьма актуальным является радиационное модифицирование крахмала или материала с большим содержанием крахмала для последующего использования в качестве компонента при получении малотоксичных биоразлагаемых композиционных материалов [8]. Однако под лучом ионизирующего излучения высокой энергии в веществе

происходит целый ряд химических превращений, что приводит к образованию множества продуктов, отличающихся по свойствам от исходного облучаемого объекта, в том числе и по токсичности. Одной из задач данной работы было исследование относительно широкого диапазона дозы  $\gamma$ -облучения от 10 до 5000 кГр на острую токсичность клубней картофеля, в составе которого основным компонентом является крахмал.

В итоге, целью настоящего исследования являлось всестороннее изучение влияния дозы предпосевного  $\gamma$ -облучения клубней картофеля на анатомо-морфологическое строение, урожайность и дегустационные свойства картофеля сорта “Метеор” в условиях Московской области Российской Федерации, а также изучение острой токсичности облученных клубней картофеля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Объектом исследования был очень ранний сорт картофеля ранней группы спелости российской селекции “Метеор”, содержащий 10–12% крахмала. Клубень овально-округлый с глазками средней глубины, кожура желтая, мякоть светло-желтая.

Токсичность  $\gamma$ -облученных клубней картофеля исследовалась на экспериментальных мышах линии С57В1/6j массой 20–23 г, выращенных в виварии ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Для дополнительного кормления подопытных животных был использован полнорационный безопасный комбикорм “ЧАРА”, предназначенный для содержания конвенциональных мелких лабораторных грызунов (мышей, крыс, хомяков) и производимый ООО “Ассортимент агро” по ГОСТу 23462. Данный корм сбалансирован по аминокислотному составу, минеральным веществам и витаминам, изготовлен из высококачественных компонентов.

### *Гамма-облучение*

Гамма-облучение клубней картофеля проводилось  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [11].

### *Полевой опыт*

Закладка полевого опыта, учеты, наблюдения и обработка полученных данных методом дисперсионного анализа проведены в соответствии с требованиями методики полевого опыта и “Методики исследований по культуре картофеля”. Для посадки были отобраны клубни картофеля весом 70–80 г. Условия формирования урожая и

изучение качества клубней картофеля на полевом опыте опытной станции в Центре точного земледелия РГАУ—МСХА им. К.А. Тимирязева подробно описано в работе [12].

С целью выяснения влияния предпосадочного облучения клубней картофеля  $\gamma$ -лучами применяли широкий диапазон доз облучения 100–600 Гр. Проводили подготовку клубней без ростков и с ростками к облучению, а также измеряли среднюю длину ростков и число глазков в клубнях перед облучением. Средняя длина ростков у клубней условно обозначенных как клубни “с короткими ростками” перед облучением составляла 1.4 см, а в клубнях “с длинными ростками” 2.8 см.

Учет урожая проводился методом взвешивания клубней с каждой делянки, далее в лабораторных условиях определялась структура урожая по пробам клубней, которые сортировали на фракции по наибольшему поперечному диаметру клубня в соответствии с его формой.

Дегустационная оценка опытных образцов отварного картофеля проводилась по методике ФИЦ Картофеля имени А.Г. Лорха. Кулинарные качества выращенного картофеля оценивались в послеуборочных пробах по 9-ти бальной системе согласно методическим рекомендациям ФИЦ Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова.

При проведении дегустационной оценки картофеля учитывались следующие показатели: целостность кожуры и мякоти, которые определялись по внешнему виду в баллах: 9 — целостность кожуры и мякоти не нарушается; 7 — нарушается только целостность кожуры; 5 — нарушается целостность кожуры и верхнего слоя мякоти клубня. Консистенция у клубней (плотность) определялась с помощью пенетromетра в баллах: 7 — нежная, 5 — умеренно мягкая. Мучнистость-рассыпчатость визуально и органолептически определяли в баллах: 9 — зернистая, 7 — очень мучнистая, 5 — мучнистая умеренно. Визуально определялась водянистость, разрезая клубни и оценивая в баллах: 9 — совсем не водянистая, 7 — мало водянистая, 5 — умеренно водянистая. Запах определялся после того, как сварили клубни картофеля, и оценивался в баллах: 9 — очень приятный, 7 — приятный, 5 — удовлетворительный. Вкус клубней определялся в результате дегустации отварного картофеля, также оценивали в баллах: 9 — отличный, 7 — хороший, 5 — удовлетворительный. Развариваемость клубня определялась визуально в баллах: 9 — разваривается очень сильно, 7 — разваривается сильно, 5 — умеренно разваривается. Потемнение сырого и отварного картофеля определялось по тому, с какой скоростью он темнеет и в какой степени изменяется цвет: отварной картофель — после 20 мин и 2 ч, сырой — 24 ч и оценивалось по шкале: 9 — не темнеет, 7 — слабо темнеет, 5 — умеренно темнеет.

#### *Изучение токсичности порошка картофеля, полученного при измельчении облученных $\gamma$ -излучением клубней картофеля*

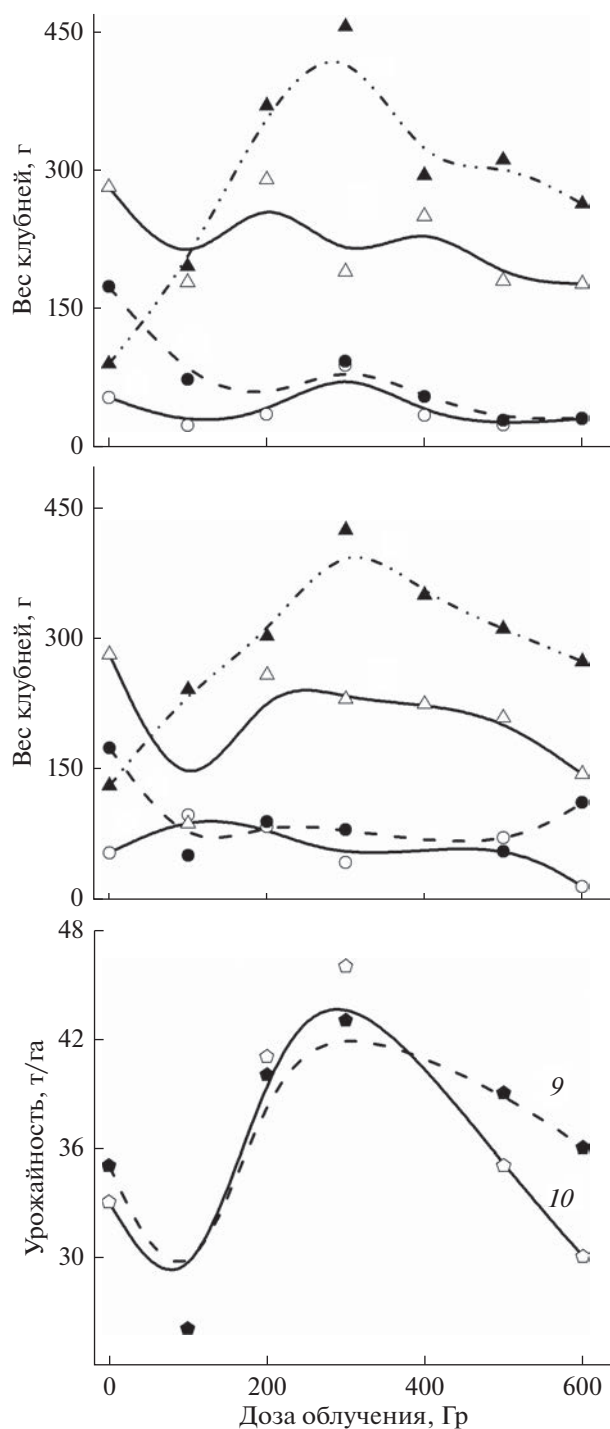
В работе для исследования токсичности облученных клубней картофеля использовали клубни картофеля, облученные  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  в дозах 100–1500 кГр. Критериями оценки влияния облученного картофеля на организм мышей служили весовые и патоморфологические показатели, наблюдение за клиническими проявлениями интоксикации, а также анализ уровня глюкозы в крови мышей.

В первой части эксперимента с целью исследования различных доз  $\gamma$ -облучения на токсичность картофеля использовали 25 мышей, распределенных на 4 группы по 5 мышей в каждой. Животным 1, 2 и 3 групп в течение двух месяцев ежедневно внутрижелудочно с помощью атравматического зонда вводили измельченный и разведенный в воде картофель в дозе 1000 мг/кг. Картофель перед измельчением был облучен  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  дозами 100–1000 кГр. Животные 4 группы служили биологическим контролем и также в течение двух месяцев в дозе введения 1000 мг/кг получали необлученный разведенный в воде порошок картофеля. Кроме того, всем животным давали комбикорм и воду в неограниченных количествах. Длительность эксперимента составила два месяца.

Во второй части эксперимента было изучено токсическое влияние картофеля (хроническая токсичность), подвергнутого радиационной обработке дозой облучения 1500 кГр, при ежедневном внутрижелудочном введении экспериментальным животным. Для этой серии опытов использовали по 8 мышей в каждой группе. Животные получали внутрижелудочно в дозах введения 5000, 7500 и 10000 мг/кг разведенный в воде порошок картофеля, облученный до измельчения дозой 1500 кГр. Мыши контрольной группы получали внутрижелудочно разведенный в воде порошок необлученного картофеля в дозе введения 5000 и 10000 мг/кг. Кроме разведенных в воде порошков картофеля животные получали комбикорм и воду в неограниченных количествах. Длительность эксперимента составила два месяца.

На протяжении первой и второй серии опытов отмечали общее состояние животных. Общее состояние оценивалось при ежедневном внешнем осмотре животных, а также измерение ректальной температуры, потребления воды и корма выполнялось раз в неделю. Изменение массы тела подопытных животных определялось в течение всего опыта каждый день.

В ходе радиоллиза клубней картофеля при комнатной температуре с повышением дозы облучения происходит разрушение коры клубня и начинается выделение сока. Были исследованы токсические характеристики сока, выделяемого после



**Рис. 1.** Зависимость структуры урожая в 1 кусте картофеля (1–8) в граммах <30 (1, 5), 30–50 (2, 6), 50–80 (3, 7), >80 (4, 8) и урожайности (9, 10) в т/га от дозы предпосевного  $\gamma$ -облучения клубней картофеля без глазков (1–4, 9) и с глазками (5–8, 10).

радиолиза клубней картофеля дозами  $\gamma$ -излучения 1200, 2000 и 5000 кГр путем внутрижелудочного введения подопытным животным. Кроме сока облученного картофеля животные получали комбикорм и воду в неограниченных количествах.

Общая продолжительность наблюдения за животными составила 21 день.

Во всех проведенных опытах для проведения внутрижелудочного введения препаратов был использован атравматичный зонд.

Глюкоза является чувствительным показателем выраженности деструктивных процессов в тканях поджелудочной железы, поэтому в работе было исследовано влияние подвергнутого  $\gamma$ -облучению картофеля на уровень глюкозы в крови мышей. Для этого через два месяца после внутрижелудочного введения порошка облученного картофеля измеряли уровень глюкозы в крови мышей. Концентрацию глюкозы в крови измеряли в цельной крови, полученной из хвостовой вены натошак, используя анализатор глюкозы (OneTouchSelect; США).

По завершении всего цикла экспериментов все выжившие животные подвергались эвтаназии в  $\text{CO}_2$ -камере и направлялись на вскрытие и патоморфологическое исследование внутренних органов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Зависимость урожайности и структуры урожая картофеля от дозы предпосевного облучения клубней*

Анализ структуры урожая картофеля, клубни которого были облучены перед посадкой различными дозами  $\gamma$ -излучения проводился после уборки урожая. На рис. 1 приведена зависимость структуры урожая (кривые 1–8) и урожайности (кривые 9, 10) от дозы предпосевного  $\gamma$ -облучения клубней картофеля с короткими ростками (кривые 1–4, 9) и с длинными ростками (кривые 5–8, 10). Полученные данные показывают, что дозы облучения клубней с короткими ростками перед посадкой 200 и 300 Гр приводят к повышению урожая картофеля на 13 и 8 т/га по сравнению с картофелем, выращенным из необлученных клубней. К тому же при этих дозах предпосевной обработки клубней наблюдается большая доля крупных клубней размером более 80 г в составе урожая картофеля. Это видно при анализе фракционного состава клубней картофеля в 1 кусте по клубням, облученным различными дозами перед их посадкой (рис. 1, кривые 1–4). В урожай картофеля, выращенного из клубня с короткими ростками, облученного дозой 300 Гр на долю клубней размером более 80, 50–80, 30–50 г и меньше 30 г приходится, соответственно, 55, 23, 12 и 9% урожая картофеля. У картофеля, выращенного из предварительно не обработанных клубней, доли вышеуказанных размеров картофеля составляют 15, 47, 29 и 9% урожая. При этом дозы облучения семенного клубня свыше 400 Гр приводят к снижению урожайности и структуры урожая почти до

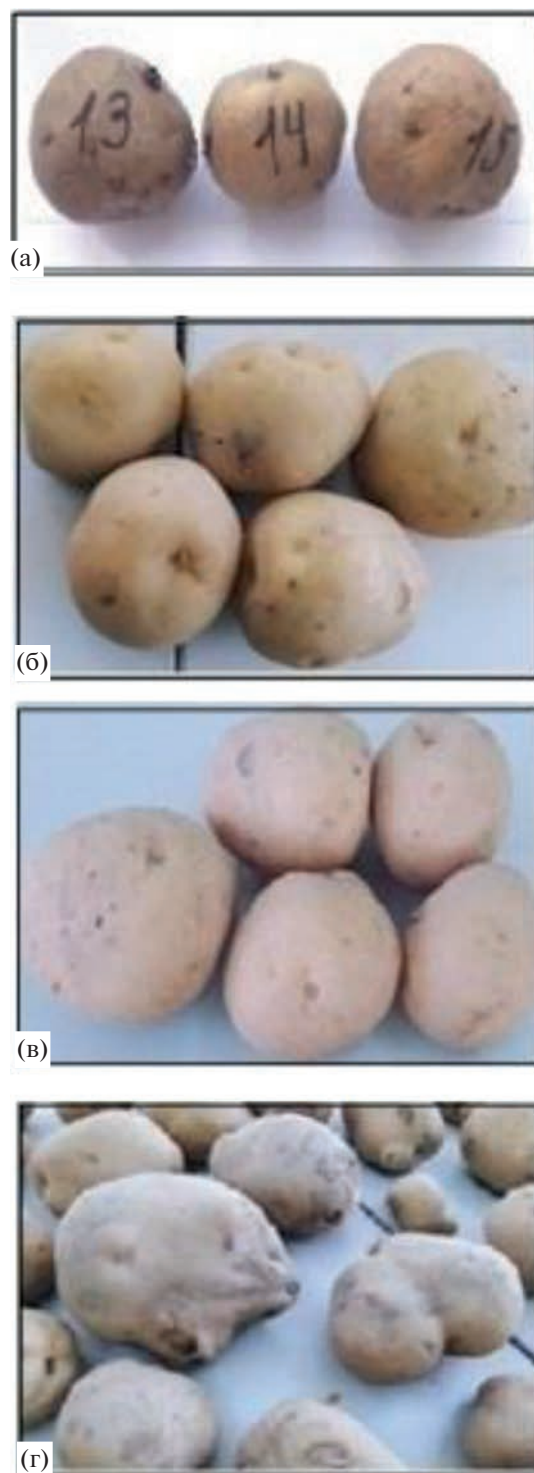
уровня, наблюдаемого при посадке необлученных клубней. Аналогичная картина наблюдается и при анализе фракционного состава урожая картофеля, выращенного из облученных перед посадкой клубней с длинными ростками. В нем клубни со средним весом более 80 г составляет более 54% всего урожая.

В работе [12] было показано, что дозы  $\gamma$ -облучения 200–300 Гр посевных клубней картофеля сорта “Метеор” приводят к наибольшему приросту в длине ростков и количестве глазков и стеблей, а также в показателях количества фотосинтетической активной биомассы и крахмала в клубнях выращенного картофеля. Сравнительный анализ данных по урожайности на рис. 1 с данными по высоте и количеству стеблей, приведенными в работе [12], приводит к тому, что высота растений оказывает влияние на будущую урожайность, однако в большей степени положительная корреляция с урожайностью наблюдается у показателя, отражающего количество стеблей.

*Анатомо-морфологические изменения клубней картофеля, выращенных из семенных клубней, облученных перед посадкой  $\gamma$ -излучением*

Очевидно, что изменения морфологических свойств картофеля под действием радиации зависят от дозы облучения, и относительно высокие дозы радиации отличаются повышенными мутагенными последствиями. В проведенных опытах при облучении семенного клубня дозами 100–400 Гр морфологических нарушений у растений картофеля не наблюдалось, они были округлые, хорошо выполненные, глубина залегания глазков была маленькой (рис. 2а–2в). В то же время, при облучении семенных клубней дозами 500 и 600 Гр наблюдались морфологические изменения у выращенных из облученных клубней картофеля, а именно: клювообразные и в форме сердца большие клубни, мелкие клубни в форме эмбрионов, у всех клубней глубоко залегающие глазки (рис. 2г). Следует отметить, что во время вегетационного развития не наблюдалось внешних анатомо-морфологических различий стеблей и листьев растений картофеля вне зависимости от дозы облучения.

Скорее всего, изменение в морфологии урожая картофеля, выращенного из клубней, облученных относительно большими дозами  $\gamma$ -облучения (500–600 Гр), связано с мутагенными последствиями облучения. Известно, что благодаря радиационному мутагенезу получены формы мутантов картофеля с новыми признаками, не встречавшихся в природе, одновременно, при этом значительно сокращается время выведения конкретного сорта картофеля, устойчивого к биотическим и абиотическим стрессам [13, 14], устойчивого к болезням [15] и фитофторе [16, 17], с повышенной устойчивостью к солёности почвы [18, 19] и жаре [16].



**Рис. 2.** Морфологические признаки клубней, использованных при посадке (а), а также клубней урожая, полученных из клубней, не облученных (б) и облученных перед посадкой,  $\gamma$ -излучением дозами 100–400 Гр (в) и 500–600 Гр (г).

**Таблица 1.** Дегустационная оценка картофеля, выращенного из  $\gamma$ -облученных семенных клубней

| Характеристики                          | Доза, кГр         |                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------------|-------------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                         | 0                 |                | 100 |     | 200 |     | 300 |     | 400 |     | 500 |     | 600 |     |
|                                         | Условие облучение |                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                         | С <sup>1</sup>    | Б <sup>2</sup> | С   | Б   | С   | Б   | С   | Б   | С   | Б   | С   | Б   | С   | Б   |
| Целостность кожуры и мякоти             | 8.3               | 8.0            | 8.1 | 8.0 | 8.7 | 8.0 | 8.8 | 8.1 | 8.7 | 7.6 | 7.0 | 7.1 | 6.8 | 6.7 |
| Консистенция мякоти клубня (плотность)  | 7.5               | 7.4            | 6.8 | 6.7 | 7.9 | 7.7 | 8.2 | 8.0 | 6.8 | 6.7 | 6.1 | 6.2 | 7.7 | 7.6 |
| Мучнистость-рассыпчатость мякоти клубня | 6.3               | 6.5            | 6.5 | 6.4 | 7.8 | 7.7 | 7.7 | 7.6 | 5.8 | 5.8 | 5.7 | 5.9 | 6.2 | 6.5 |
| Водянистость                            | 5.8               | 5.7            | 7.8 | 7.6 | 6.2 | 6.7 | 7.4 | 7.0 | 7.5 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 5.8 | 5.7 |
| Запах клубня                            | 6.5               | 6.5            | 6.5 | 6.4 | 7.7 | 7.3 | 8.0 | 7.9 | 7.8 | 7.7 | 6.5 | 6.5 | 6.7 | 6.6 |
| Вкус клубней                            | 6.7               | 6.6            | 7.7 | 7.6 | 7.2 | 7.0 | 7.9 | 7.9 | 7.7 | 7.6 | 7.1 | 7.9 | 7.3 | 7.7 |
| Развариваемость клубня                  | 6.7               | 6.5            | 8.0 | 8.1 | 7.8 | 7.7 | 7.8 | 7.5 | 7.0 | 7.0 | 7.3 | 7.5 | 7.2 | 7.1 |
| Потемнение сырой и вареной мякоти       | 6.3               | 6.2            | 8.1 | 8.0 | 7.7 | 7.6 | 8.1 | 8.5 | 8.3 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.2 | 7.3 |

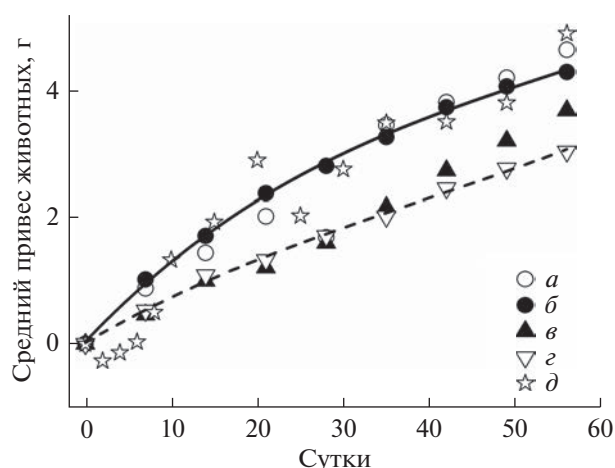
<sup>1</sup> – предпосевное облучение клубней без глазков;

<sup>2</sup> – предпосевное облучение клубней с глазками.

Следует отметить, что установление истинной причины приведенных на рис. 2г морфологических изменений в строении картофеля, выращенном из клубней сорта “Метеор”, облученных перед посадкой дозой 500–700 Гр, требует дополнительных исследований.

#### Оценка дегустационных показателей клубней картофеля, выращенных из $\gamma$ -облученных семенных клубней

Результаты дегустационной оценки картофеля, выращенного из  $\gamma$ -облученных семенных клубней приведены в табл. 1. Их анализ показывает,



**Рис. 3.** Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших разведенного в воде порошка не облученного (а) и облученного картофеля (б–г), а также стандартный рацион питания вивария ФИЦ ПХФ и МХ РАН (д). Дозы облучения (кГр): 100 (б), 400 (в), 1000 (г).

что по дегустационным характеристикам лучшими являются клубни картофеля, выращенные из семенных клубней, облученных дозой 300 Гр вне зависимости от наличия или длины ростков при облучении. Они оказались с наилучшей целостностью кожуры и мякоти, имеют лучшую консистенцию и обладают лучшим запахом и вкусом.

#### Влияние различных доз $\gamma$ -облучения на токсичность клубней картофеля

В первой серии опытов у мышей, получавших ежедневно внутривенно в дозе 1000 мг/кг разведенного в воде порошка облученного различной дозой  $\gamma$ -излучения (100–400 кГр) картофеля, клинические признаки были без видимых изменений: животные выглядели активными, реагировали на внешние раздражители, потребляли корм и воду, температура, пульс, дыхание были в пределах физиологической нормы. Слизистая глаз без изменений. Кожный покров гладкий, движения животных естественные. Случаев гибели животных не наблюдали. Мыши опытных групп ничем не отличались от контрольных, получавших не облученный картофель.

Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших не облученный и облученный картофель приведено на рис. 3. Как видно, животные, получавшие только не облученный (кривая а), облученный дозой 100 кГр (кривая б) прибавляют в весе практически так же, как и животные, получавшие полноценный стандартный рацион питания вивария ФИЦ ПХФ и МХ РАН (кривая д). Последние за время эксперимента прибавили в весе в среднем на 5 г. Однако наблюдается некоторое снижение среднего прироста живой массы мышей, если их кормить картофелем, облученным более высокими дозами радиа-

ции. В результате, в конце эксперимента привес животных, получавших облученный дозами 400 и 1000 кГр картофель, был примерно на 40% ниже, чем при их кормлении стандартным рационом либо картофелем, не облученным или облученным дозой 100 кГр.

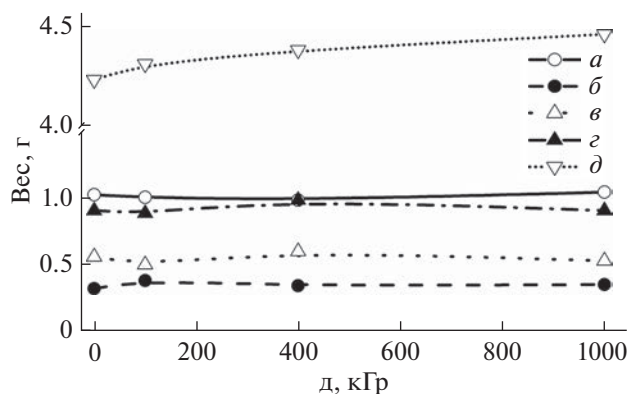
Как видно, животные, получавшие внутрижелудочно водную суспензию порошка необлученного или облученного дозой до 100 кГр картофеля, набирают вес, как в случае их кормления полноценным стандартным рационом, т.е. присутствие в их рационе облученного такой дозой картофеля не сказывается на качестве питания и весе животных.

Патоморфологическое исследование внутренних органов подопытных животных не показало существенных различий во внешнем виде между опытными и контрольными группами. Как видно из рис. 4, массовые коэффициенты почек (кривая *a*), селезенки (кривая *б*), сердца (кривая *в*) и легких (кривая *г*) мышей, получавших не облученный и облученный картофель, практически одинаковы и не зависят от дозы облучения картофеля, что косвенно может указывать на отсутствие токсического проявления облученного дозой до 1000 кГр картофеля. Только на кривой зависимости печени мышей, получавших облученный картофель (кривая *д*), наблюдается незначительное увеличение (на 0.25 г) средней массы печени с повышением дозы облучения картофеля до 1000 кГр.

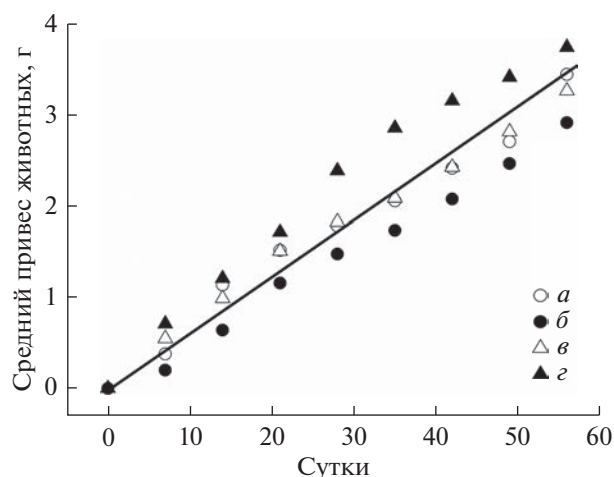
Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что у животных, получавших разведенный в воде порошок облученного дозой 100–1000 кГр картофеля, не проявляются отрицательные изменения в клинических и патоморфологических показателях по сравнению с контролем, получавшем необлученный картофель. Из этого следует, что кормление  $\gamma$ -облученным дозой до 1000 кГр картофелем не влияет на организм животных, за исключением того, что при кормлении животных картофелем, облученным дозой 400 и 1000 кГр наблюдается снижение привеса в живой массе животных.

#### *Влияние дозы введения $\gamma$ -облученных клубней картофеля на их токсичность*

Во второй части эксперимента с подопытными животными было изучено влияние на хроническую токсичность дозы введения в организм мышей водной суспензии  $\gamma$ -облученного картофеля. Установлено, что многократное применение облученного в дозе 1500 кГр картофеля во всех испытанных дозах внутрижелудочного введения (5000–10000 мг/кг) не вызывает значимых изменений в клиническом состоянии опытных мышей. Поведенческие реакции, поедание корма и потребление воды, частота дыхания у всех животных опытных групп



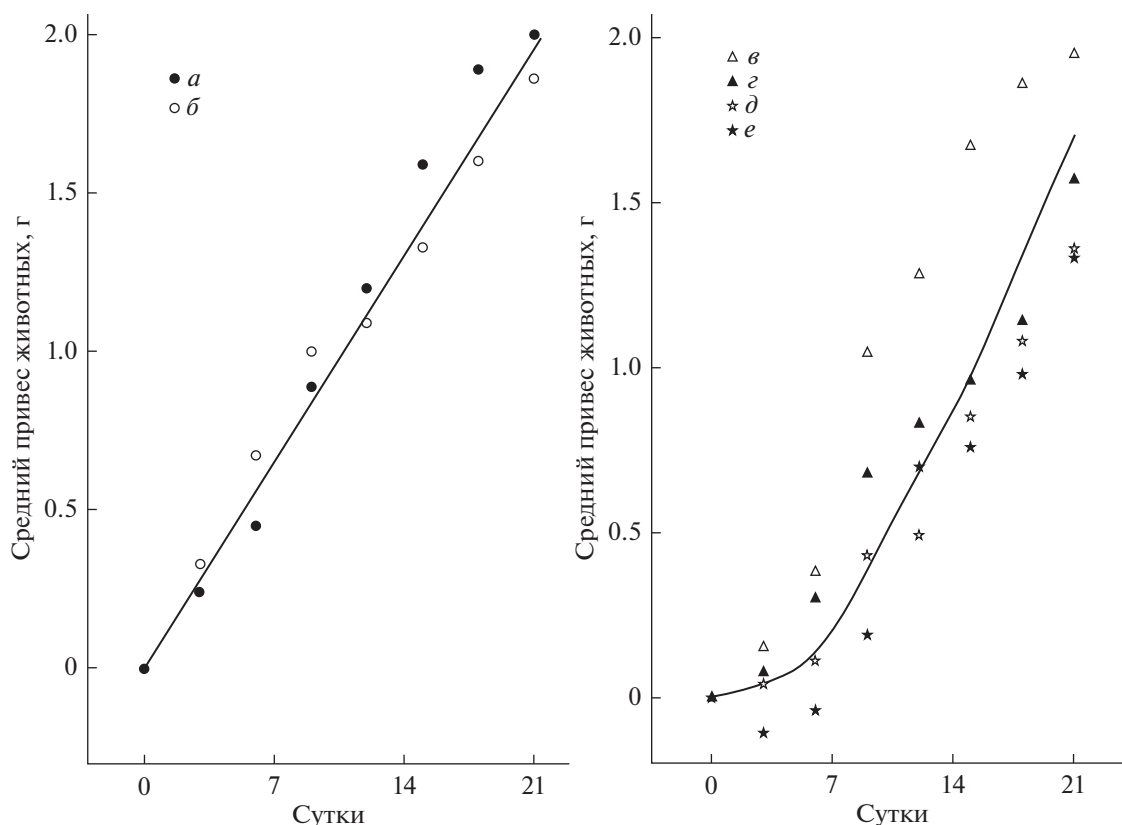
**Рис. 4.** Изменение средней массы почек (*a*), селезенки (*б*), сердца (*в*), легких (*г*) и печени (*д*) экспериментальных животных, получавших разведенный в воде порошок облученного картофеля, в зависимости от дозы облучения картофеля.



**Рис. 5.** Изменение живой массы мышей при скормлении облученного и измельченного картофеля в разных дозах введения. Дозы облучения картофеля (кГр): 0 (*a*), 1500 (*б–г*). Дозы введения препарата в животных (мг/кг): 10000 (*a*, *г*), 5000 (*б*), 7500 (*в*).

оставались в пределах нормы и не отличались от контроля. За период наблюдения у мышей, находящихся в опыте, не было выявлено расстройств пищеварения и мочеотделения. Летальных случаев среди животных в ходе опыта не было. Мыши охотно поедали корм, равномерно прибавляли в весе, независимо от дозы введения суспензии в воде измельченных после облучения дозой 1500 Гр клубней картофеля (рис. 5).

Результаты макроскопического исследования экспериментальных групп показали на отсутствие достоверно значимых отличий по относительной массе внутренних органов у мышей при кормлении облученным дозой 1500 кГр картофелем в изученных дозах введения 5000–10000 мг/кг



**Рис. 6.** Изменение массы тела экспериментальных животных, получавших сок, выделявшегося при облучении картофеля дозой (кГр): 2000 (*a*, *б*), 1200 (*в*, *з*), 5000 (*д*, *е*). Дозы внутрижелудочного введения водной суспензии сока облученного картофеля 10000 мг/кг (*a*) и 20000 мг/кг (*б*), а также самого сока облученного картофеля ежедневно по 0.5 мл (*в*, *д*) и 1.0 мл (*з*, *е*).

по сравнению с аналогичными показателями у интактных животных.

На основании проведенных экспериментов было выявлено, что облучение картофеля дозой  $\gamma$ -облучения до 1500 кГр не оказывает негативного влияния на организм животных и доказывает его безвредность для потребления человеком.

#### *Токсические свойства сока, выделяемого в ходе облучения картофеля при комнатной температуре*

Токсические свойства сока, выделяемого в ходе радиолитического клубней картофеля дозами  $\gamma$ -излучения 1200, 2000 и 5000 кГр были исследованы на экспериментальных мышах.

Согласно рекомендациям, данным в "Руководстве по проведению доклинических исследований лекарственных средств" [20], максимальный объем вводимого препарата внутрижелудочно мышам может быть не более 0.5 мл. Поэтому сок картофеля с дозами облучения 1200 и 5000 кГр вводили внутрижелудочно животным в неизменном виде по 0.5 и 1 мл (два введения по 0.5 мл в течение 3 ч) на протяжении трех недель. При этом сок картофеля с дозой облучения 2000 кГр был предвари-

тельно высушен и введен однократно в виде водной суспензии подопытным животным внутрижелудочно в дозах 10000 и 20000 мг/кг. Общая продолжительность наблюдения за животными составила 21 день.

При внутрижелудочном введении порошка из сока, облученного дозой 2000 кГр, и сока картофеля с дозами облучения 1200 и 5000 кГр ни одна мышь не пала. После введения видимых изменений в двигательном и пищевом поведении животных не отмечено.

Данные о влиянии облученного сока картофеля на массу тела экспериментальных животных приведены на рис. 7. Как видно, не зависимо от формы введения препарата, положительная динамика массы тела мышей опытных групп наблюдается как в случае введения водной суспензии порошка облученного картофеля (рис. 6, кривые 1, 2), так и при введении сока облученного картофеля (рис. 6, кривые 3–6). При этом не наблюдается явных различий в изменении массы тела по сравнению с контрольной группой. Следует отметить, что в ходе введения сока облученного картофеля заметный набор веса подопытными животными начинается после недельного ежедневного внутрижелудочного

введения сока облученного картофеля, причем дозы облучения картофеля в диапазоне 1200–5000 кГр практически не сказывается на питательности сока картофеля.

После окончания экспериментальной части исследования все животные были подвергнуты эвтаназии с последующим макроскопическим описанием внутренних органов. В результате вскрытия и последующего макроскопического исследования изменения во внутренних органах опытных животных, получивших внутрижелудочно облученный разными дозами сок картофеля, не обнаружены.

Таким образом, летальности достигнуть не удалось. Исследуемый сок картофеля, облученного дозой до 5000 кГр, является малотоксичным при внутрижелудочном введении.

Как видно из вышеописанных наблюдений за животными, внутрижелудочное введение облученного картофеля не угнетает физиологические процессы пищеварения, выделения, обмена веществ. Все животные опытных групп на всем протяжении эксперимента были физически активны. Облучение картофеля не повлияло также на уровень глюкозы в крови мышей. Во всех группах животных уровень глюкозы в крови был в пределах физиологических референтных значений (рис. 7).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- предпосевные дозы облучения 200–300 Гр клубней сорта “Метеор” при посадке в условиях Московской области Российской Федерации приводят к наибольшему повышению урожая и содержанию крупных клубней картофеля с его лучшими потребительскими свойствами.

- сравнительный анализ данных по урожайности, по высоте и количеству стеблей позволяет сделать следующий вывод — хотя высота растений оказывает влияние на будущую урожайность, однако в большей степени положительная корреляция с урожайностью наблюдается у показателя, отражающего количество стеблей в период роста растений картофеля;

- в отличие от урожая без морфологических нарушений, выращенного из клубней, облученных дозами 100–400 Гр, в формах картофеля из облученных дозами 500–600 Гр семенных клубней, наблюдаются морфологические изменения, а именно: клювообразные и в форме сердца большие клубни, мелкие клубни в форме эмбрионов;

- оценка влияния облученного картофеля на организм мышей по изменению веса животных, содержанию глюкозы в крови, патоморфологическим показателям и клиническим проявлением интоксикации свидетельствует, об отсутствии токсического проявления в случае кормления подопытных животных  $\gamma$ -облученными дозой до 100–1500 кГр клубнями картофеля или соком, выделявшимся при их радиоллизе дозой 1200–5000 кГр;

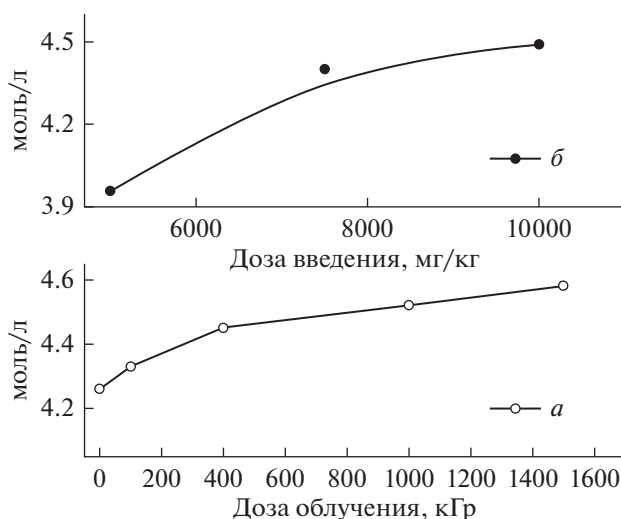


Рис. 7. Содержание глюкозы в крови мышей в течение эксперимента в зависимости от дозы облучения картофеля (а) и от дозы введения облученного картофеля (б).

- наблюдение за животными показало, что внутрижелудочное введение водной суспензии порошка  $\gamma$ -облученных клубней картофеля или сока, выделяемого в процессе радиоллиза клубней, не приводит к угнетению физиологических процессов пищеварения, выделения или обмена веществ подопытных животных. Все животные опытных групп на всем протяжении эксперимента были физически активны, и уровень глюкозы в их крови был в пределах физиологических референтных значений.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeFauw S.L., He Z., Larkin R.P., Mansour S.A. // Sustainable Potato Production: Global Case Studies. Dordrecht: Springer, 2012. P. 3.
2. Nouri J., Toofanian F. // Pakistan journal of biological science. 2001. V. 4. P. 1275.
3. Rezaee M., Amasi M., Farhani A.M., Minae S., Khodadadi M. // J. Agr. Sci. Tech. 2011. V. 13. P. 829.
4. Afifi A.M.R., El-Beltagi Y.S., Aly A.A., Elk-Ansary A.E. // Not Bot Horti Agrobo. 2012. V. 40. P. 129.
5. Singh S., Singh N., Ezekiel R., Kaur A. // Carbohydrate polymers. 2010. V. 10. P. 1016.
6. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group // WHO Technical Report Series № 890. Geneva: World Health Organization, 1999. 94 p.
7. Лазаревич С.В., Сергеева И.И., Лазаревич С.С., Азаренко Ю.В. // Радиобиология: курс лекций: в 4 ч. Ч. 4. Прикладная радиобиология. Горки: БГСХА, 2012. 64 с.

8. *Bhat R., Karim A.A.* // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2009. V. 8. № 2. P. 44.
9. *Gomes M.E., Ribeiro A.S., Malafaya P.B., Reis R.L., Cunha A.M.* // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 883.
10. *Bhatnagar S., Hanna M.A.* // Cereal Chem. 1996. V. 73. P. 601.
11. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
12. *Аллаярова А.С., Шитикова А.В., Аллаяров С.Р., Демидов С.В., Аллаярова У.Ю.* // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 132.
13. *Das A., Gosal S.S., Sidhu J.S., Dhaliwal H.S.* // *Euphytica*. 2000. V. 114. P. 205.
14. *Al-Safadi B., Arabi M.I.E.* // Journal of Genetics and Breeding. 2003. V. 57. P. 359.
15. *Wang Y., Wang F., Zhai H., Liu Q.* // Sci. Horti. 2007. V. 111. P. 173.
16. *Gosal S.S., Das A., Gopal J., Minocha J.L., Chopra H.R., Dhaliwal H.S.* // Proceedings of a Final Research Co-ordination Meeting. TECDOC-1227. Vienna: IAEA, 2001. P. 7.
17. *Haverkort A.J., Bicamumpaka M.* // Netherlands Journal of Plant Pathology. 1986. V. 92. P. 239.
18. *Saif-Ur-Rasheed M., Asad S., Zafar Y., Waheed R.A.* // Proceedings of a Final Research Co-ordination Meeting. TECDOC-1227. Vienna: IAEA, 2001. P. 61.
19. *Sharabash M.T.* // Proceedings of a Final Research Co-ordination Meeting. TECDOC-1227. Vienna: IAEA, 2001. P. 83.
20. *Миронов А.Н., Бунятян Н.Д., Васильев А.Н.* // Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М: Гриф и К., 2012. 994 с.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2023 г. С. А. Богданова<sup>а, б</sup>, И. Ф. Шаймухаметова<sup>а, б</sup>, Р. Ю. Галимзянова<sup>б</sup>, Ю. Н. Хакимуллин<sup>б</sup>,  
Т. Н. Руднева<sup>а</sup>, С. В. Демидов<sup>а</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

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

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на поверхностные свойства полипропилена (ПП) в зависимости от поглощенной дозы. Установлено, что  $\gamma$ -облучение приводит к увеличению свободной поверхностной энергии полимера, ее кислотно-основной составляющей и полярности поверхности. Анализ ИК-спектров  $\gamma$ -облученных образцов ПП свидетельствует об образовании в составе макромолекул ПП кислородсодержащих групп, что подтверждается значениями параметра кислотности поверхности. Увеличение дозы приводит к росту содержания продуктов радиационного превращения. О протекающих процессах окисления и деструкции свидетельствует также значительное увеличение показателя текучести расплава (ПТР) полипропилена до поглощенной дозы 150 кГр. При дозах облучения свыше 150 кГр происходит снижение ПТР, что говорит о том, что такие дозы ионизирующего излучения приводит к преобладанию процессов структурирования или сшивки полимера.

**Ключевые слова:** полипропилен, гамма-облучение, свободная поверхностная энергия, предел текучести расплава

**DOI:** 10.31857/S0023119323040058, **EDN:** QNDUBF

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные характеристики полипропилена (ПП), такие как биологическая инертность и гидрофобность, высокие физико-механические свойства, прозрачность, низкая стоимость способствуют стремительному росту изделий на основе полипропилена в области биомедицины [1, 2]. Из ПП производят шприцы, катетеры, контейнеры для сбора и транспортировки анализов, пакеты для переливания крови, диализаторы для очистки крови и т.д. Большая часть этих медицинских устройств стерилизуется. Причем для стерилизации, как правило, в равной степени используются два промышленных метода — газовый и радиационный [3–6]. При радиационном воздействии ПП деструктирует по радикальному механизму. Деструкционные процессы наиболее интенсивно происходят на поверхности изделий. При этом происходит активное окисление полимера за счет взаимодействия с кислородом воздуха. Несмотря на то, что деструкция ПП вследствие воздействия ионизирующего излучения в настоящее время хорошо изучена [7], исследования об изменении свойств поверхности

полимера малочисленны. Вместе с тем, последние годы характеризуются возросшим интересом к поверхностным свойствам полимеров, которые играют существенную роль в процессах адгезии, адсорбции, нанесения покрытий, получения композитов, функционализации и эксплуатации материалов. Особенно информативна в этом плане свободная поверхностная энергия полимеров и ее компоненты. Ранее в наших работах было исследовано воздействие гамма-излучения на поверхностные свойства некоторых практически важных полимеров и показано, что они дифференцированно зависят от природы полимера, условий и дозы облучения, что позволяет оценивать радиационную устойчивость [8–12]. Поэтому определение поверхностных энергетических характеристик ПП медицинского назначения является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование влияния  $\gamma$ -облучения на поверхностные и объемные свойства ПП в зависимости от поглощенной дозы.

Таблица 1. Характеристики полипропилена

| Характеристики                                              | PP H030 GP/3 |
|-------------------------------------------------------------|--------------|
| Показатель текучести расплава, г/10 мин (при 2.16 кг/230°C) | 2.5–3.5      |
| Предел текучести при растяжении, МПа                        | 30           |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                                | 950          |
| Модуль упругости при изгибе, МПа                            | 1200         |
| Относительное удлинение при пределе текучести, %            | 9            |

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись образцы ПП марки PP H030 GP/3 (табл. 1), которые были получены методом литья под давлением (тип №1 ГОСТ 11262–80).

Радиолиз образцов ПП проводился на воздухе  $\gamma$ -лучами <sup>60</sup>Со на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 303 К.

ИК-спектры образцов ПП регистрировались в диапазоне частот 400–4000 см<sup>–1</sup> на Фурье-спектрометре Bruker ALPNA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

Свободная поверхностная энергия (СПЭ) ( $\gamma_s$ ), ее кислотно-основная ( $\gamma_s^{ab}$ ) и дисперсионная ( $\gamma_s^d$ ) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности ПП тестовыми жидкостями. Поверхностное натяжение использованных жидкостей ( $\gamma_L$ ), его кислотно-основная ( $\gamma_L^{ab}$ ) и дисперсионная ( $\gamma_L^d$ ) составляющие приведены в табл. 2.

Краевой угол смачивания экспериментально определялся при 293 К методом сидящей капли в

ячейке с гидравлическим затвором при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. С помощью микрошприца наносилось не менее 7 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2–3 мм. Все измерения проводили при  $293 \pm 1$  К. Образцы полимера тщательно обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определяли для каждой жидкости на всех исследуемых поверхностях. Относительная погрешность измерений менее 2%. Коэффициент шероховатости определяли на основании профилограмм, полученных на профилографе-профилометре П-203. Коэффициенты шероховатости учитывали при расчете косинуса краевого угла смачивания с использованием уравнения Венцеля–Дерягина. Параметр кислотности поверхности определяли по методу Бергер [13].

Показатель текучести расплава (ПТР) полипропилена определяли на приборе ИИРТ-5, в соответствии с ГОСТ 11645–73. Измерения проводились при 190°C при воздействии груза 0.875 кг и с внутренним диаметром капилляра 1.0 мм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Свободная поверхностная энергия $\gamma$ -облученного полипропилена

Определение СПЭ и ее составляющих, а также параметров кислотности поверхности полимеров по данным смачивания является в настоящее время наиболее доступным и часто применяемым методом [14, 15]. В этом случае используются тестовые жидкости различной природы с известными значениями поверхностного натяжения и его компонентов. С использованием концепции Фоукса [16], уравнений Оуэнса–Вендта [17] и графической зависимости, построенной в нашем случае по данным смачивания поверхности ПП одиннадцатью тестовыми жидкостями, мы определили поверхностные энергетические характеристики для необлученных и  $\gamma$ -облученных образцов ПП, которые приведены в табл. 3.

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, воздействие  $\gamma$ -излучения приводит к увеличению СПЭ, и она при дозе облучения 60 кГр

Таблица 2. Поверхностное натяжение тестовых жидкостей и значения его кислотно-основной и дисперсионной составляющих

| Тестовая жидкость                         | $\gamma_L$ , мН/м | $\gamma_L^{ab}$ , мН/м | $\gamma_L^d$ , мН/м |
|-------------------------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|
| Вода                                      | 72.2              | 50.2                   | 22.0                |
| Глицерин                                  | 64.0              | 30.0                   | 34.0                |
| Диметилсульфоксид                         | 43.6              | 8.7                    | 34.9                |
| Диметилформамид                           | 37.3              | 4.9                    | 32.4                |
| Формамид                                  | 58.3              | 26.0                   | 32.3                |
| $\alpha$ -Вг-нафталин                     | 44.6              | 0.0                    | 44.6                |
| Этиленгликоль                             | 48.3              | 29.3                   | 19.0                |
| Йодистый метилен                          | 50.8              | 2.3                    | 48.5                |
| Фенол                                     | 40.4              | 37.8                   | 2.6                 |
| Анилин                                    | 43.2              | 41.2                   | 2.0                 |
| Насыщ. р-р K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 104.9             | 70.9                   | 34.0                |

**Таблица 3.** Поверхностные энергетические характеристики  $\gamma$ -облученного ПП

| Доза, кГр | $\gamma_s^{ab}$ , мН/м | $\gamma_s^d$ , мН/м | $\gamma_s$ , мН/м | $D$ , (мН/м) <sup>0.5</sup> | $x^p \times 10^2$ |
|-----------|------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0         | 2.44                   | 26.75               | 29.19             | 0.56                        | 8.36              |
| 10        | 2.78                   | 27.01               | 29.80             | 0.70                        | 9.33              |
| 20        | 3.31                   | 27.52               | 30.84             | 0.60                        | 10.73             |
| 30        | 3.82                   | 27.99               | 31.81             | 1.08                        | 12.01             |
| 40        | 4.52                   | 28.12               | 32.64             | 2.12                        | 13.85             |
| 50        | 5.47                   | 28.63               | 34.10             | 2.44                        | 16.04             |
| 60        | 6.99                   | 28.82               | 35.82             | 2.22                        | 19.51             |

увеличивается на 22.7% по отношению к значениям показателя для необлученного полимера. Основной вклад в изменение СПЭ при повышении поглощенной дозы вносит кислотно-основная составляющая  $\gamma_s^{ab}$ . Это свидетельствует о появлении функциональных групп в поверхностном слое полимера. Нами была рассчитана полярность поверхности  $x^p = \gamma_s^{ab} / \gamma_s$  [18]. Как видно из табл. 3,  $\gamma$ -облучение приводит к увеличению полярности поверхности облученного дозой 60 кГр образца ПП в 2.3 раза по отношению к значениям показателя для необлученного полимера. Учитывая, что ПП по своей природе неполярный полимер, полярность его поверхности может быть обусловлена, как окислением кислородом воздуха, так и содержащимися в его составе стабилизаторами.

В рамках метода Бергер [14] искомой оценкой является параметр кислотности  $D$ , представляющий собой разницу в значениях  $\gamma_s^{ab}$  исследуемой поверхности для тестовых оснований Льюиса (анилин и формамид) и кислот (88%-й раствор фенола в воде и глицерин) с приблизительно одинаковыми значениями составляющих СПЭ, рассчитывается по уравнению:

$$D = 2 \left[ (\gamma_s^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{формамид}))^{1/2} \right] - 2 \left[ (\gamma_s^{ab}(\text{фенол}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2} \right].$$

Определенный таким образом параметр кислотности выражает разницу в смачивании исследуемой поверхности тестовыми основаниями и тестовыми кислотами. Значение  $D > 0$  говорит о преимущественной кислотности поверхности, в свою очередь  $D < 0$  свидетельствует об основности поверхности. Полученные результаты указывают на положительные значения параметра кислотности ( $D$ ), что свидетельствуют о преобладании в поверхностном слое полимера функциональных групп кислотного характера (рис. 1). Увеличение поглощенной дозы приводит к повышению параметра кислотности практически в 4 раза с 0.5 до

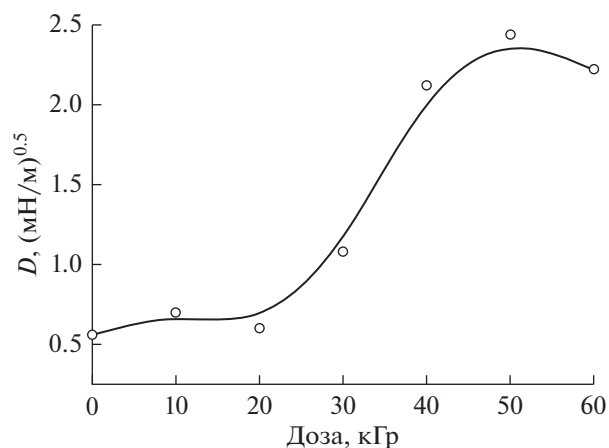
2.2 (мН/м)<sup>1/2</sup>, что свидетельствует об интенсивном окислении полимера при воздействии  $\gamma$ -излучения.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что  $\gamma$ -излучение оказывает существенное влияние на поверхность полимера, прежде всего на протекание окислительных процессов, о чем свидетельствует повышение кислотно-основной составляющей СПЭ.

Нужно отметить, что использование кислотно-основного анализа позволяет судить об эффективности используемого в полимере комплекса стабилизаторов, а также делать предположения о механизмах радиационного окисления, протекающих при повышении дозы облучения.

#### ИК-Фурье спектры $\gamma$ -облученного полипропилена

Общий вид ИК-спектра образца ПП до  $\gamma$ -облучения представлен на рис. 2а. В нем наблюдается пять пиков в районе волновых чисел 3000–2800 см<sup>-1</sup>, связанные с асимметричным (2950, 2916 см<sup>-1</sup>) и симметричным (2876, 2867, 2837 см<sup>-1</sup>) валентными колебаниями связей С–Н в метиленовых группах. В спектре ПП регистрируются полосы погло-

**Рис. 1.** Зависимость параметра кислотности от поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения ПП.

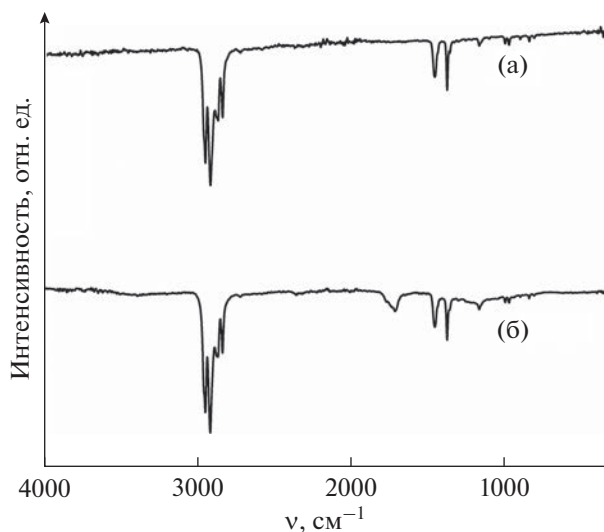


Рис. 2. Вид ИК-спектров образцов исходного (а) и  $\gamma$ -облученного дозой 450 кГр образцов ПП (б).

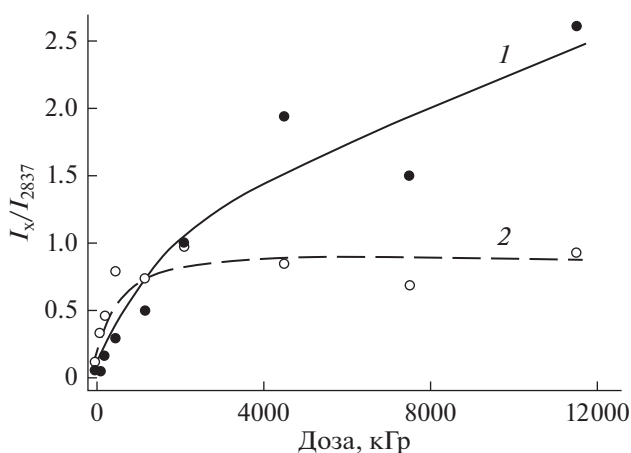


Рис. 3. Зависимость от дозы  $\gamma$ -облучения интенсивности полос поглощения при  $1711\text{ см}^{-1}$  (1) и  $1165\text{ см}^{-1}$  (2) относительно интенсивности полос поглощения при  $2837\text{ см}^{-1}$  в образцах ПП.

щения, отвечающие за деформационные колебания СН группы (при  $1457\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_3$  группы (при  $1375\text{ см}^{-1}$ ).

Радиолиз вносит существенные изменения в ИК-спектр ПП (рис. 2а и 2б). В результате  $\gamma$ -облучения в ИК-спектре ПП изменяется интенсивность и положение отдельных полос поглощения, имеющиеся в полимере до радиолиза, и появляются новые полосы.

Анализ ИК-спектров ПП, облученного различной дозой (80, 200, 450, 1160, 2100, 4500, 7500 и 11500 кГр), показывает, что с увеличением дозы облучения наблюдается появление новых сигналов и рост их интенсивности:

–  $1820\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  – группа из двух накладывающихся пиков ( $1739, 1711\text{ см}^{-1}$ ), соответствующих колебаниям по связи  $\text{>C=O}$  в альдегидах, кетонах, кислотах, сложных эфирах, в том числе непредельных;  $1457\text{ см}^{-1}$  – пик, обусловленный плоскими деформационными колебаниями  $\text{C–H}$  в  $\text{>C=CH}_2$ ;  $1330\text{--}900\text{ см}^{-1}$  – группа широких, перекрывающихся пиков (максимумы  $1329, 1303, 1253, 1215, 1165, 1155, 1101, 1044\text{ см}^{-1}$ ), подтверждающая присутствие кислородсодержащих групп в облученном ПП;

–  $997, 973, 940\text{ см}^{-1}$  – пики, обусловленные деформационными колебаниями связей  $\text{–C=H}$  в  $\text{RC=CH}$ ;

–  $899, 841, 808\text{ см}^{-1}$  и менее – пики, характерные для структур, содержащих  $\text{RHC=CHR}$  и  $\text{RHC=CH}_2$ .

Характерной особенностью ИК-спектра  $\gamma$ -облученного на воздухе ПП является возникновение пиков различной интенсивностью в диапазоне частот  $1750\text{--}1710\text{ см}^{-1}$  (рис. 2б), соответствующих полосам поглощения карбонильной группы (максимум при  $1739$  и  $1711\text{ см}^{-1}$ ).

С увеличением дозы облучения, наряду с появлением новых пиков, изменяется и соотношение интенсивностей полос поглощения, относящихся к колебаниям алифатической метиленовой группы  $\text{>CH}_2$ . При этом интенсивность сигнала при  $1375\text{ см}^{-1}$ , характеристического для колебаний концевых метильных групп  $\text{–CH}_3$ , с дозой облучения уменьшается слабо. Исходя из этого, можно предположить, что происходит перестройка углеродного скелета.

Таким образом, в ИК-спектре  $\gamma$ -облученного на воздухе ПП возникают серия полос поглощения различной интенсивности, характерных для фрагментов макромолекулы, содержащих кислород, а также ненасыщенные связи.

На рис. 3 представлена зависимость от дозы  $\gamma$ -облучения интенсивности некоторых полос поглощения ( $1711\text{ см}^{-1}$  (кривая 1),  $1165\text{ см}^{-1}$  (кривая 2)) относительно интенсивности полосы поглощения при  $2837\text{ см}^{-1}$  в образцах ПП. Видно, что в них с повышением дозы  $\gamma$ -облучения наблюдается усиление относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов  $\text{C=O}$  и  $\text{C–O}$ . Установлено, что с повышением дозы  $\gamma$ -облучения отношение интенсивности полос поглощения при  $1165\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующее о появлении в облученном полимере кислородсодержащих  $\text{C–O}$  групп к интенсивности полос  $2837\text{ см}^{-1}$ , возрастает при малых дозах и выходит на постоянное значение при высоких дозах облучения.

Проведенные исследования показывают, что воздействие гамма-излучения приводит к интенсивному окислению поверхности полимера. Тем

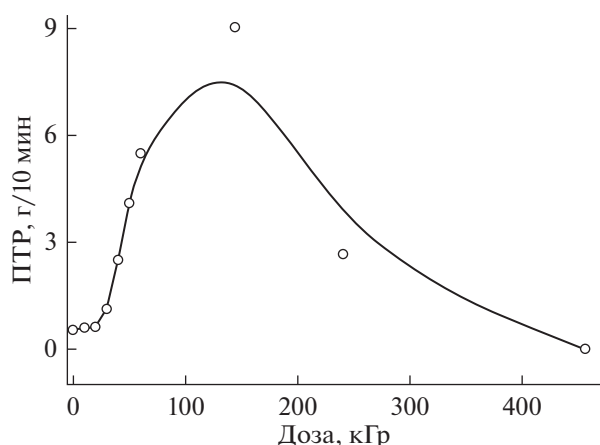


Рис. 4. Зависимость показателя текучести расплава ПП от дозы  $\gamma$ -облучения.

не менее, процессы окисления и деструкции протекают и в толще образцов.

О взаимосвязи поверхностных и объемных свойств облученных полимеров говорит зависимость ПТР полимера от дозы облучения. Следует отметить, что анализ изменения ПТР является наиболее простым и в то же время достаточно точным методом определения степени деструкции. На рис. 4 представлена зависимость ПТР облученного ПП от дозы облучения. Как видно из представленных данных с увеличением поглощенной дозы до 150 кГр ПТР полимера существенно увеличивается, что свидетельствует об интенсивной радиационной деструкции ПП. Дальнейшее снижение ПТР при дозах облучения свыше 150 кГр говорит о том, что такие дозы ионизирующего излучения приводят к преобладанию процессов структурирования или сшивки полимера. В результате при дозах 450 кГр образцы ПП практически перестают течь.

На основании исследований поверхностных энергетических характеристик, спектров МНПВО можно прийти к выводу о том, что  $\gamma$ -облучение оказывает существенное влияние на поверхность ПП, прежде всего на протекание окислительных процессов, о чем свидетельствует повышение СПЭ, ее кислотно-основной составляющей, полярности поверхности и параметра кислотности. О протекании интенсивного окисления и деструкции не только на поверхности, но и в толще полимера свидетельствует также увеличение значения показателя текучести расплава для данной марки полипропилена при увеличении поглощенной дозы до 150 кГр.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gavrilă D.E., Stoian V., Caramitu A., Mitrea S. Composite Materials [Internet]/Chowdhury M. A., Armenta J.L.R., Rahman M.M., Asiri A., Inamuddin I. eds. London: IntechOpen, 2020. <https://www.intechopen.com/chapters/71600> [cited 2022 Dec 27].
2. Van Lierde S. // Med Device Technol. 2004. V. 15. № 5. P. 33.
3. Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Федорова Т.А., Мезенцева Е.В., Иванов В.В. // Изв. высш. уч. заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. № 5. С. 94.
4. Лисаневич М.С., Галимзянова Р.Ю., Мусин И.Н., Макаров Т.В. Стерилизация медицинских изделий // Учебное пособие. Казань: Изд-во: ООО "Редакционно-издательский центр "Школа", 2020. 86 с.
5. Галимзянова Р.Ю., Рахматуллина Э.Р., Лисаневич М.С., Хакимуллин Ю.Н. // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 2. С. 19.
6. Lisanevich M.S., Rakhmatullina E.R., Khakimullin Yu N., Galimzyanova R.Yu., Akhmadullin R.M., Perukhin Y.V. // Key Engineering Materials. Trans. 2019. V. 816. P. 328.
7. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. С. 206.
8. Shaimukhametova I.F., Shigabieva Y.A., Bogdanova S.A., Allayarov S.R. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 2. P. 111.
9. Shaimukhametova I.F., Allayarov S.R., Demidov S.V., Bogdanova S.A. // High Energy Chem. 2021. V. 55. № 5. P. 381.
10. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Shigabieva Y.A., Dixon D.A. // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 191. P. 109697.
11. Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Malkov G.V., Bogdanova S.A., Shaimukhametova I.F., Nikolsky V.G., Perukhin Yu.V., Podvalnaya Yu.V., Zyukin I.V., Dixon D.A. // Polymer. 2021. V. 237. P. 124342.
12. Allayarov S.R., Confer M.P., Bogdanova S.A., Rudneva T.N., Allayarova U.Yu., Shaimukhametova I.F., Demidov S.V., Mishchenko D.V., Klimanova E.N., Sashenkova T.E., Chekalina S.D., Aldoshin S.M., Dixon D.A. // Radiation Physics and Chemistry. 2022. V. 201. P. 110436.
13. Berger E.J. // J. Adhes. Sci. Technol. 1990. V. 4. № 5. P. 373.
14. Старостина И.А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности. Казань: КНИТУ, 2019. 152 с.
15. Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах. Казань: КГТУ, 2010. 195 с.
16. Fowkes F.M., Wendt R.C. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2538.
17. Owens D.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
18. Vijayendran B.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 3. P. 733.

## ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОЛЬШОЙ ДОЗЫ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ

© 2023 г. С. В. Демидов<sup>а</sup>, Т. Н. Руднева<sup>а</sup>, У. Ю. Аллаярова<sup>а</sup>, Е. Н. Климанова<sup>а</sup>, А. С. Аллаярова<sup>б</sup>,  
А. В. Шитикова<sup>б</sup>, С. Д. Чекалина<sup>а</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
и Российской академии наук, Черногловка, 142432 Россия

<sup>б</sup> Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

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

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В статье рассматриваются физико-химические изменения состава гамма-облученных клубней картофеля вплоть до доз 5000 кГр методом ИК-Фурье спектроскопии. Изучены функциональные группы в порошках кожуры, мякоти и сока облученных клубней. Установлена карбонизация молекул веществ, составляющих клубень и их радиационное окисление. При дозах свыше 1000 кГр происходит полная потеря твердости клубней, нарушается целостность поверхности кожуры и начинается интенсивное выделение сока. Показано, что  $\gamma$ -радиолиз дозой до 5000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре основных соединений, содержащихся в клубнях картофеля.

**Ключевые слова:** гамма-облучение клубней картофеля, ИК-Фурье спектроскопия, порошки кожуры, мякоти и сока картофеля

**DOI:** 10.31857/S0023119323040083, **EDN:** QNRNLH

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования, проводившиеся в области радиационного облучения картофеля, в основном, направлены на изучение использования небольших доз радиации в качестве метода подавления прорастания картофеля при хранении (50–250 Гр [1–3]) или его стерилизации (до 10 кГр [4]). Методически исследование растительного сырья весьма осложнено из-за многокомпонентности его химического состава. В настоящем сообщении этот вопрос рассматривается на примере радиолиза многокомпонентного растительного сырья — клубней картофеля, состоящих из различных органических и неорганических веществ. Для решения этой задачи использована ИК-Фурье спектроскопия, позволяющая обнаружить водородные связи, различные функциональные группы и т.д. [5, 6].

Целью настоящего исследования было изучение ИК-Фурье спектров мякоти, кожуры и сока  $\gamma$ -облученных клубней картофеля.

что в составе исследуемых клубней картофеля на долю воды приходится 74%, сухое вещество составляет около 26%, в том числе крахмала 10–12%.

Для проведения ИК-Фурье исследования исходные и  $\gamma$ -облученные клубни картофеля были очищены от кожуры, затем полученные мякоть клубней и кожура были высушены при комнатных условиях (24–27°C, атмосферное давление, влажность ~50%). Полученные после сушки остатки кожуры и мякоти были измельчены до порошка. В ходе радиолиза из клубней картофеля выделялся сок, эффективное выделение которого происходило при дозах свыше 1000 кГр. Для исследования полученный из картофеля сок был предварительно высушен при комнатных условиях до постоянного веса, а затем образовавшийся сухой остаток измельчен до порошка.

Таким образом, в экспериментах были использованы порошки мякоти, кожуры и сока  $\gamma$ -облученных клубней картофеля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Для исследования был выбран сорт картофеля Российской селекции Метеор. Анализ показал,

#### Гамма-облучение

Гамма-облучение клубней картофеля проводилось  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облу-

чения 3.6 Гр/с. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [7].

### Измельчение

Порошки сухих остатков мякоти, кожуры и сока картофеля регистрировались в диапазоне частот 350–4000  $\text{см}^{-1}$  на Фурье-спектрометре Bruker ALPNA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

### ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры порошка мякоти, кожуры и сока картофеля регистрировались в диапазоне частот 350–4000  $\text{см}^{-1}$  на Фурье-спектрометре Bruker ALPNA, оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### ИК-Фурье спектры порошка мякоти $\gamma$ -облученных клубней картофеля

Общий вид ИК-спектров порошка мякоти клубней картофеля, облученных различной дозой  $\gamma$ -излучения, представлены на рис. 1 и 2 со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

Широкая и интенсивная полоса в области 3690–3020  $\text{см}^{-1}$  с центром при 3286  $\text{см}^{-1}$ , регистрируемая в спектрах порошка мякоти не облученных клубней картофеля (спектры *a* на рис. 1 и 2) обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи [8, 9], малозаметный дублет отвечает асимметричным (2982  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричным (2887  $\text{см}^{-1}$ ) валентным колебаниям С–Н связей метиленовых и метинных групп [10], а полоса поглощения около 1700–1500  $\text{см}^{-1}$  с максимумом при 1642  $\text{см}^{-1}$ , относится к деформационным колебаниям адсорбированной кристаллизованной воды [11, 12].

В данном спектре также отмечаются полосы поглощения с несколькими интенсивными максимумами при 1150, 1076, 996  $\text{см}^{-1}$ , и слабыми сигналами при 930, 860, 761, 707, 575  $\text{см}^{-1}$  совместно с нечетко выраженными несколькими линиями, проявляющимися в виде плеч полос поглощения при 1596, 1235, 1099  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

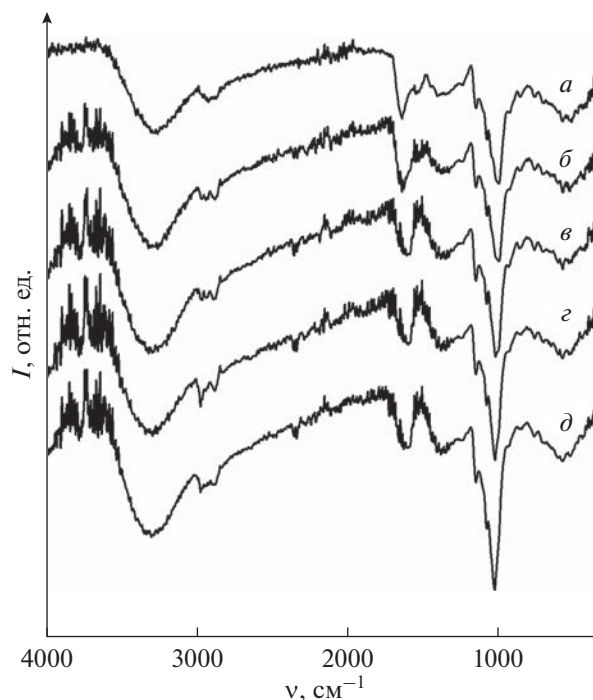
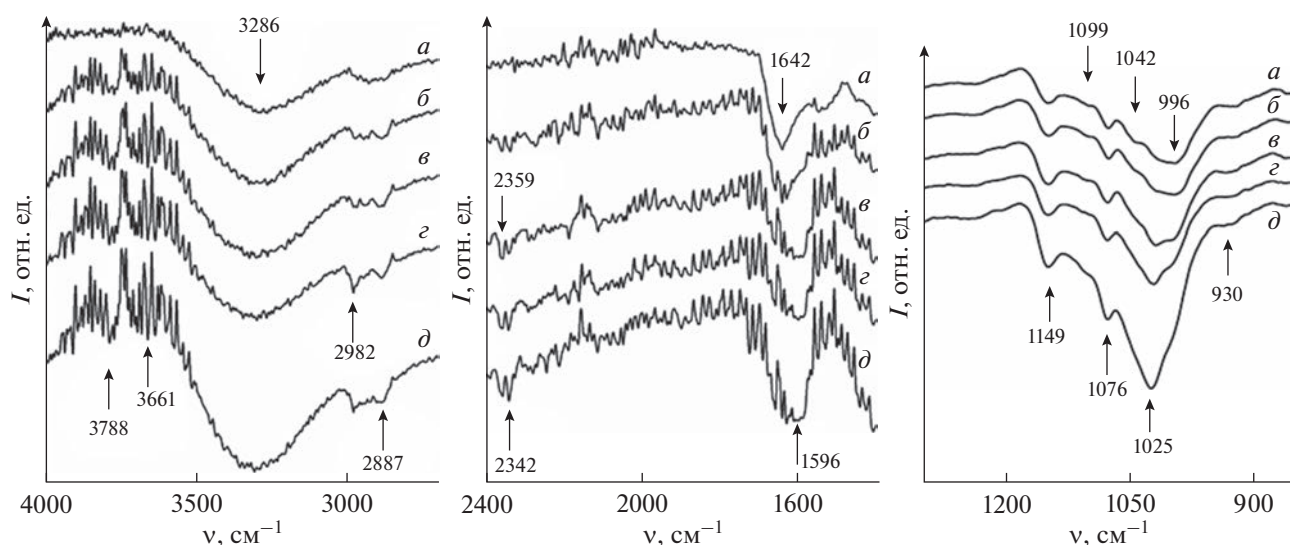


Рис. 1. ИК-Фурье спектры порошков мякоти не облученных (*a*) и  $\gamma$ -облученных клубней картофеля (*b*, *c*, *d*). Доза  $\gamma$ -облучения (кГр): 100 (*b*), 400 (*c*), 1000 (*d*), 2000 (*e*) кГр.

Регистрируемые в частотной области 1150–850  $\text{см}^{-1}$  полосы поглощения, в целом, являются последствием сочетания валентных колебаний связей С–О, С–С и О–Н [24] среди которых полоса поглощения при 1150  $\text{см}^{-1}$  связана с асимметричными валентными колебаниями гликозидной связи  $\beta$ -C<sub>1</sub>–O–C<sub>4</sub> [25] и пик при 930  $\text{см}^{-1}$  обусловлен скелетными колебаниями гликозидной связи  $\alpha$ -C<sub>1</sub>–O–C<sub>4</sub>. Валентные и деформационные колебания связей С–О–Н в рассматриваемом спектре проявляются в области поглощения при 1076  $\text{см}^{-1}$  [25].

Большинство вышеуказанных полос ИК-спектра порошка мякоти картофеля, перечисленных в табл. 1, находятся в диапазонах частот, приведенных в литературе для ИК-Фурье спектра крахмала [18, 19]. Этого и следовало ожидать, поскольку крахмал составляет более 40% состава сухих веществ исследованных клубней картофеля.

ИК-Фурье спектры измельченного порошка мякоти  $\gamma$ -облученного различной дозой картофеля в качественном плане во многом идентичны со спектром порошка мякоти необлученных клубней картофеля (рис. 1 и 2). Тем не менее, в результате  $\gamma$ -облучения в ИК-спектре мякоти происходит изменение интенсивности полос поглощения (3286, 1642, 996  $\text{см}^{-1}$ ) и возникают новые полосы



**Рис. 2.** Расширенные ИК-Фурье спектры порошков мякоти не облученных (*а*) и  $\gamma$ -облученных клубней картофеля (*б*, *в*, *г*, *д*). Доза  $\gamma$ -облучения (кГр): 100 (*б*), 400 (*в*), 1000 (*г*), 2000 (*д*) кГр.

поглощения ( $3788, 3661, 2359, 2342, 1022 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 1).

В области валентных колебаний гидроксильных групп в спектре порошка мякоти  $\gamma$ -облученных клубней кроме широкой полосы с центром при  $3286 \text{ см}^{-1}$  регистрируются еще две полосы поглощения с максимумами при  $3788$  и  $3661 \text{ см}^{-1}$ . Появление полос при  $3788$  и  $3661 \text{ см}^{-1}$  связано с освобождением гидроксильных групп от водородных связей и смещением полос поглощения  $\text{O—H}$ -связей в высокочастотную область, характерную для свободных гидроксильных групп. Поскольку, водородные связи, изменяя силовую постоянную  $\text{O—H}$ -связи, приводят к уменьшению частоты ее колебания, поэтому участие гидроксильных групп в образовании водородных связей приводит к смещению полосы их поглощения в низкочастотную область (полоса при  $3286 \text{ см}^{-1}$ ), а освобождение гидроксильных групп от водородных связей смещает полосу поглощения, наоборот, в высокочастотную область (полосы при  $3788$  и  $3661 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, появление полос при  $3788$  и  $3661 \text{ см}^{-1}$  в спектре порошка мякоти является результатом разрушения водородных связей с участием гидроксильных групп в результате  $\gamma$ -облучения.

Еще одним отличием спектра мякоти облученных клубней от спектра мякоти не облученных клубней является появление слабых полос при  $2359$  и  $2342 \text{ см}^{-1}$ , связанных с валентными колебаниями кумулированных двойных связей  $\text{=C=C=}$  (рис. 2, спектры *б–д*). Регистрирующиеся в спектре мякоти слабые пики при  $764$  и  $699 \text{ см}^{-1}$  характерны для скелетных колебаний  $(\text{—CH}_2\text{—})_x$  и они свидетельствуют о наличии веществ с фрагментами линейных алканов. Практическая неизмен-

ность относительной интенсивности этих полос поглощения от дозы облучения свидетельствует об устойчивости таких фрагментов макромолекул картофеля к воздействию радиации. Сигналы полос поглощения  $\text{C—H}$ -связей в спектрах порошка мякоти при  $2982$  и  $2887 \text{ см}^{-1}$ , связанные с соответствующими симметричными и асимметричными валентными колебаниями, проявляются с очень малой интенсивностью. Это особенно заметно в ИК-спектре порошка мякоти не облученного картофеля (рис. 1 и 2, спектр *а*).

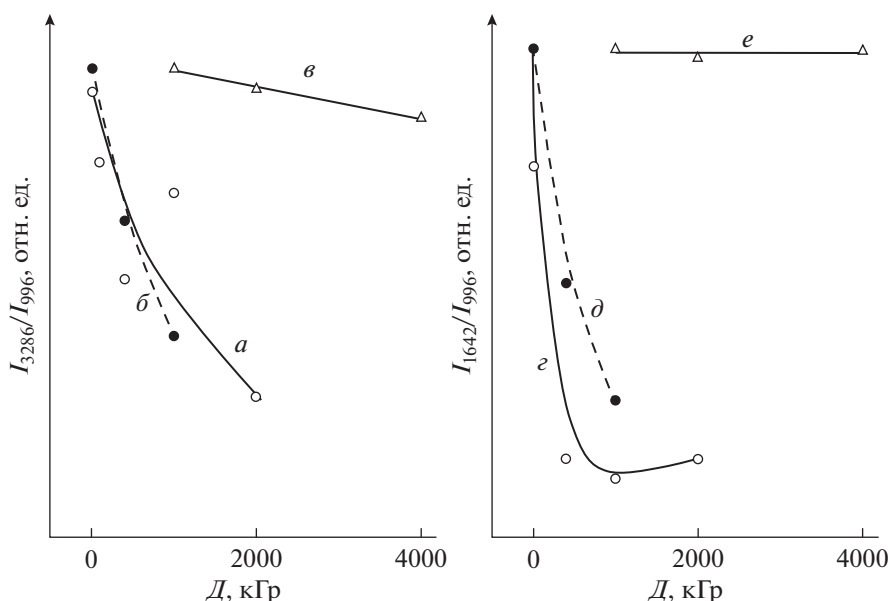
Для оценки по ИК-спектрам влияния дозы облучения на состав функциональных групп порошка мякоти, в качестве тестовых были выбраны следующие полосы поглощения: широкая полоса поглощения связанных гидроксильных групп с максимумом при  $3286 \text{ см}^{-1}$ , полоса поглощения адсорбированных молекул воды с центром при  $1642 \text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения сочетания валентных колебаний связей  $\text{C—O}$  и  $\text{O—H}$ , а также деформационных и валентных колебаний глюкозидной связи  $\text{C—O—C}$  с центром при  $996 \text{ см}^{-1}$ . Результаты сравнительного анализа интенсивности этих полос поглощения в зависимости от дозы облучения приведены на рис. 3. Видно, что с повышением дозы облучения наблюдается практически линейное с дозой снижение интенсивности полосы поглощения связанных гидроксильных групп при  $3286 \text{ см}^{-1}$  (кривая *а*, рис. 3). Видимо, в ходе радиолитического процесса разрушения и отрыва гидроксильных фрагментов преобладает над процессом их образования, что приводит к уменьшению в составе мякоти картофеля содержания гидроксильных групп. Снижение с дозой облучения наблюдается и в зависимости относительной интенсивности полосы поглощения при  $1642 \text{ см}^{-1}$ ,

**Таблица 1.** Соотнесение полос ИК-спектра порошка мякоти и кожицы облученных клубней картофеля, а также порошка сока, полученного после сушки сока, выделявшегося в ходе радиоллиза клубней

| Экспериментальные данные                       |              |             |             |             |              |              |              |              |                    | Литературные данные                                 |                        |
|------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|
| Доза $\gamma$ -облучения, кГр                  |              |             |             |             |              |              |              |              |                    | диапазон частот, см <sup>-1</sup>                   | отнесение <sup>в</sup> |
| 0                                              | 100          | 1000        | 2000        | 10          | 1000         | 1000         | 1000         | 4000         |                    |                                                     |                        |
| волновые числа <sup>а</sup> , см <sup>-1</sup> |              |             |             |             |              |              |              |              |                    |                                                     |                        |
| мякоть                                         |              |             |             |             | кожура       |              |              | сок          |                    |                                                     |                        |
| —                                              | 3788 сл.     | 3788 ср.    | 3788 сл.    | 3788 ср.    | 3788 ср.     | 3788 ср.     | —            | —            |                    |                                                     |                        |
| —                                              | 3661 сл.     | 3661 ср.    | 3661 сл.    | 3661 ср.    | 3661 ср.     | 3661 ср.     | —            | —            |                    |                                                     |                        |
| 3286 о.с.                                      | 3286 о.с.    | 3286 о.с.   | 3286 о.с.   | 3286 о.с.   | 3286 о.с.    | 3286 о.с.    | 3286 о.с.    | 3286 о.с.    | 3400–3200 [13]     | $\nu(\text{O}–\text{H})$                            |                        |
| 2982 о.сл.                                     | 2982 о.сл.   | 2982 сл.    | 2982 ср.    | 2982 сл.    | 2982 сл.     | 2982 сл.     | —            | —            | 2981–2980 [14]     | $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$                      |                        |
| 2887 о.сл.                                     | 2887 о.сл.   | 2887 о.сл.  | 2887 сл.    | 2887 о.сл.  | 2887 о.сл.   | 2887 о.сл.   | 2887 о.о.сл. | 2887 о.о.сл. | 2863–2843 [13]     | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$                       |                        |
| —                                              | 2359 о.о.сл. | 2359 сл.    | 2359 сл.    | 2359 сл.    | 2359 сл.     | 2359 сл.     | —            | 2359 о.о.сл. | 2349.3 [15]        | $\nu_{\text{ас}}(=\text{C}=\text{C})$               |                        |
| —                                              | 2342 о.о.сл. | 2342 о.сл.  | 2342 сл.    | 2342 о. сл. | 2325 о.о.сл. | 2325 о.о.сл. | 2325 о.о.сл. | 2325 о.о.сл. | 2349.3 [15]        | $\nu_{\text{ас}}(=\text{C}=\text{C})$               |                        |
|                                                |              |             |             |             |              |              | 1715 сл.     | 1715 сл.     |                    | $\nu(\text{C}=\text{O})$                            |                        |
| 1642 о.с.                                      | 1642 пл.     | 1642 пл.    | 1642 пл.    | 1642 пл.    | 1642 пл.     | 1642 пл.     | 1642 пл.     | 1642 пл.     | 1642 [16, 17]      | $\delta(\text{H}_2\text{O})$                        |                        |
| 1596 пл.                                       | 1596 пл.     | 1596 ср.    | 1596 ср.    | 1596 ср.    | 1596 ср.     | 1596 ср.     | 1596 ср.     | 1596 ср.     | 1550–1800 [18, 19] |                                                     |                        |
| 1406 о.сл.                                     | 1406 о.сл.   | 1406 о.сл.  | 1406 о.сл.  | 1406 о.сл.  | 1406 о.сл.   | 1406 о.сл.   | 1406 сл.     | 1406 сл.     |                    |                                                     |                        |
|                                                |              |             |             |             |              |              | 1363 сл.     | 1363 сл.     |                    |                                                     |                        |
| 1235 пл.                                       | 1235 пл.     | 1235 пл.    | 1235 пл.    | 1235 пл.    | 1235 пл.     | 1235 пл.     | 1235 пл.     | 1235 пл.     | 1223–1272 [20]     | $\nu(\text{C}–\text{O}–\text{C})$                   |                        |
| 1150 ср.                                       | 1150 ср.     | 1150 ср.    | 1150 ср.    | 1150 ср.    | 1150 ср.     | 1150 ср.     | 1150 ср.     | 1150 ср.     | 1143–1146 [20]     | $\nu(\text{C}–\text{O}–\text{C})$                   |                        |
| 1099 пл.                                       | 1099 пл.,    | 1099 пл.    | 1099 пл.,   | 1099 пл.    | 1099 пл.     | 1099 пл.     | 1099 пл.     | 1099 пл.     | 1094 [21]          | $\delta(\text{C}–\text{O}–\text{H})$                |                        |
| 1076 ср.                                       | 1076 ср.     | 1076 ср.    | 1076 ср.    | 1076 ср.    | 1076 ср.     | 1076 ср.     | 1076 ср.     | 1076 ср.     | 1078–1080 [20]     | $\nu, \delta(\text{C}–\text{OH})$                   |                        |
| 1042 ср.                                       | 1042 ср.     | —           | —           | 1042 пл.    | —            | —            | —            | —            | 1047 [22]          | $\delta(\text{C}–\text{O}–\text{H})$                |                        |
| —                                              | 1022 пл.     | 1022 ср.    | 1025 ср.    | 1022 пл.    | 1022 ср.     | 1022 ср.     | 1020 о.с.    | 1020 о.с.    | 1018 [22]          | $\delta(\text{C}–\text{O}–\text{H})$                |                        |
| 996 ср.                                        | 996 сл.      | —           | —           | 1003 пл.    | 1003 пл.     | 1003 пл.     | 1001 пл.     | 1001 пл.     | 1075–1000          | $\nu(\text{C}–\text{O}–\text{H})$                   |                        |
| 930 сл.                                        | 930 сл.      | 930 сл.     | 930 сл.     | 930 сл.     | 930 сл.      | 930 сл.      | 930 сл.      | 930 сл.      | 930 [16, 21]       | $\gamma(\text{C}–\text{O}–\text{C})$                |                        |
| 860 сл.                                        | 860 сл.      | 860 о.сл.   | 860 о.сл.   | 860 о.сл.   | 860 о.сл.    | 860 о.сл.    | 860 сл.      | 860 о.сл.    | 860 [21]           | $\delta(\text{C}(1)–\text{H}), \delta(\text{CH}_2)$ |                        |
| 761 сл.                                        | 761 сл.      | 761 о.сл.   | 761 о.сл.   | 764 сл.     | 764 сл.      | 764 сл.      | 764 сл.      | 764 сл.      | 764 [21]           | $\nu(\text{C}–\text{C})$                            |                        |
| 707 сл.                                        | 707 сл.      | 707 сл.     | 707 сл.     | 699 сл.     | 699 сл.      | 699 сл.      | 699 сл.      | 699 сл.      | 745–705 [13]       | $(\text{CH}_2)_4$                                   |                        |
| 575 сл.                                        | 575 сл.      | 575 о.о.сл. | 575 о.о.сл. | 573 о.сл.   | 573 о.сл.    | 573 о.сл.    | 573 сл.      | 573 сл.      | 575 [23]           | $\text{C}–\text{C}–\text{C}$                        |                        |

<sup>а</sup> — интенсивность полосы: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая, о.о.сл. — очень очень слабая;

<sup>б</sup> —  $\nu$  — валентное колебание ( $\nu_s$  — симметричное,  $\nu_{\text{ас}}$  — асимметричное),  $\delta$  — деформационное колебание.



**Рис. 3.** Зависимость от дозы  $\gamma$ -облучения картофеля интенсивностей полос поглощения при  $3286\text{ см}^{-1}$  (а, б, в) и  $1642\text{ см}^{-1}$  (з, д, е), относительно интенсивности полосы поглощения при  $996\text{ см}^{-1}$  в образцах мякоти (а, з), кожуры (б, д) и сока (в, е) облученных клубней картофеля.

связанной с деформационными колебаниями гидратированных молекул воды (рис. 3, кривая з). Это, скорее всего, связано с обезвоживанием клубней картофеля в процессе облучения.

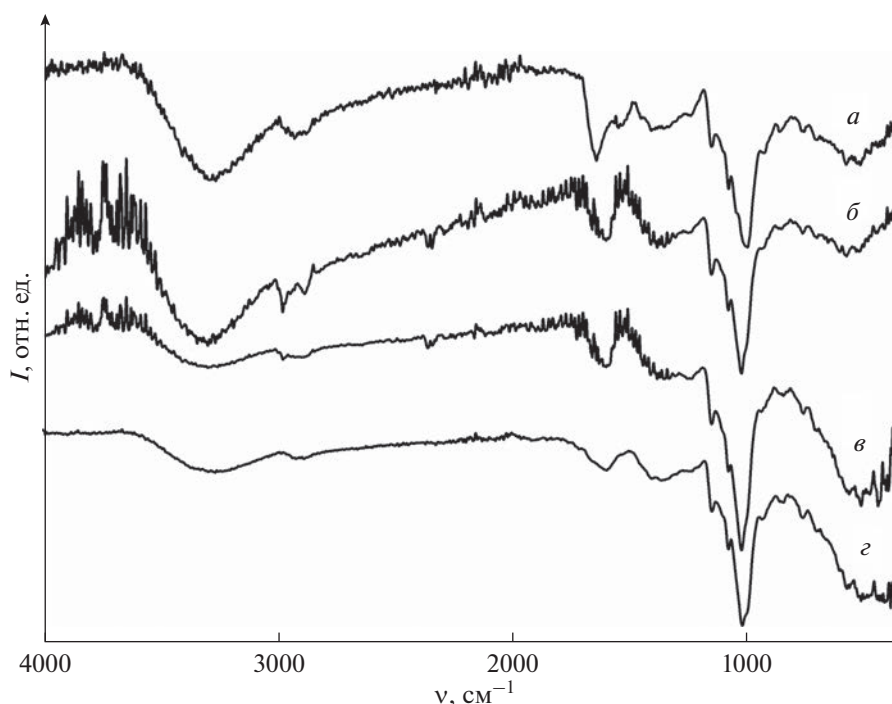
В спектре порошка мякоти облученных клубней, помимо пика при  $1076\text{ см}^{-1}$ , связанного с колебаниями связей гидроксильных групп, также проявляется пик при  $1022\text{ см}^{-1}$ , связанный с деформационными колебаниями данных функциональных групп [22].

Известно [26], что полосы поглощения крахмала являются чувствительными к его структурной кристалличности ( $1042\text{ см}^{-1}$ ) и аморфности ( $1022\text{ см}^{-1}$ ). Поэтому по соотношению их интенсивности  $I_{1042}/I_{1022}$  можно судить о кристалличности крахмала или крахмалсодержащего продукта. Однако в спектре порошка мякоти необлученных клубней пик при  $1022\text{ см}^{-1}$  не проявляется из-за наложения широкого пика при  $996\text{ см}^{-1}$ . Хотя увеличение дозы облучения картофеля сопровождается усилением в спектре порошка мякоти интенсивности пика  $1022\text{ см}^{-1}$ . В результате чего, после дозы облучения  $100\text{ кГр}$  он проявляется как плечо, а при дозах облучения  $1000\text{ кГр}$  и выше он приобретает вид острого пика. К сожалению, повышение дозы облучения приводит к постепенному исчезновению пика при  $1042\text{ см}^{-1}$ . Эти взаимоисключающие факторы не позволили однозначно количественно определить соотношения интенсивности пиков  $I_{1042}/I_{1022}$ , следовательно, и выявить степень влияния дозы облучения на кристалличность крахмала в составе порошка мякоти облученных клубней.

Увеличение дозы облучения картофеля приводит к ослаблению сигнала пика  $996\text{ см}^{-1}$  и сказывается на форме пика. При дозах облучения  $400\text{ кГр}$  этот сигнал уже регистрируется не как пик, а проявляется в виде плеча, что осложняет определение интенсивности данной полосы поглощения. Из-за этого не получается оценить влияние дозы облучения на двойную спираль в кристаллической структуре крахмала, содержащегося в порошках мякоти картофеля. Данный способ изучения двойной спиральности кристаллической структуры крахмала, используя соотношения интенсивностей полос  $I_{996}/I_{1022}$  в ИК-спектрах крахмала, описан в работах [27, 28]. Однако наблюдаемое снижение относительной интенсивности пика  $996\text{ см}^{-1}$  в спектрах мякоти с дозой облучения свидетельствует о процессе разрушения двойной спирали в кристаллической области крахмала, содержащегося в порошке мякоти облученных клубней картофеля. Также стоит отметить, что переход сигнала от вида плеча к острому пику при  $1022\text{ см}^{-1}$  с повышением дозы облучения на фоне ослабления интенсивностей сигналов при  $1042$  и  $996\text{ см}^{-1}$  косвенно указывает на аморфизацию структуры крахмала в порошке мякоти, что является результатом радиационной деструкции макромолекулы крахмала.

*ИК-Фурье спектры сока, выделяемого в ходе  $\gamma$ -облучения и кожуры облученных клубней картофеля*

Для сравнительного анализа на рис. 4 приведены ИК-Фурье спектры порошка высушенного сока картофеля, выделявшегося в ходе радиолитиза,



**Рис. 4.** ИК-Фурье спектры порошка мякоти (*а, б*), кожуры (*в*), до (*а*) и после облучения клубней картофеля (*б, в*), а также сока (*з*), выделявшегося в ходе радиолиза. Доза  $\gamma$ -облучения 1000 кГр.

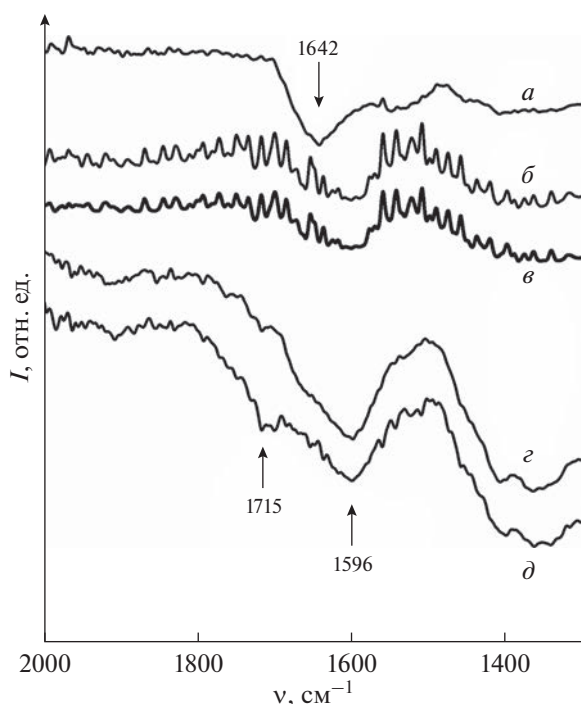
мякоти и кожуры, облученных дозой 1000 кГр клубней картофеля. В них, в основном, регистрируются одни и те же полосы поглощения, заметно отличающиеся по интенсивности.

В экспериментах отмечено, что первоначальный соломенно-желтый цвет кожуры клубней в ходе радиолиза постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения. Окраска мякоти также меняется с желтого до светло-коричневого цвета при дозах облучения свыше 1000 кГр. Наиболее заметное изменение от дозы наблюдается в цвете сока, выделяемого в ходе облучения клубней. Окраска сока со светло-коричневого при дозах около 1000 кГр переходит в темно-коричневый после дозы облучения 4000–5000 кГр. Подобное изменение цвета при радиолизе, скорее всего, связано с накоплением в структуре макромолекул клубней картофеля различных хромофорных групп ( $C=C$ ,  $C=O$ ), а также имеющихся в их составе ауксохромной группы  $OH$ , вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Имеющиеся в литературе данные об образовании различных органических кислот и других продуктов, содержащих  $>C=O$  фрагменты в ходе радиолиза полисахаридов [29], в том числе крахмала [30], также свидетельствуют в пользу образования продуктов радиолиза, содержащих  $>C=O$  фрагменты при радиолизе клубней картофеля.

Несмотря на это, при анализе спектров на рис. 5 можно заметить практическое отсутствие характерной для полисахаридов полосы поглощения  $>C=O$  групп в ИК-спектрах порошка мякоти (спектр *б*) и кожуры (спектр *в*)  $\gamma$ -облученных клубней картофеля. Полоса поглощения карбонильных групп проявляется только в спектрах порошка сока в виде пика при  $1715\text{ см}^{-1}$ , связанного с валентными колебаниями групп  $>C=O$  и его интенсивность растет с дозой  $\gamma$ -облучения (рис. 5, спектры *г* и *д*).

Видимо, органические кислоты, образующиеся в ходе радиолиза клубней картофеля, растворяются в соке клубня, и удаляются вместе с соком из нее. Поэтому в ИК-спектрах мякоти и кожуры облученного картофеля не проявляются полосы поглощения карбонильных групп. Кроме того, образующиеся в ходе радиолиза клубней картофеля органические кислоты, согласно данным по образованию кислот при радиолизе полисахаридов [29], являются достаточно низкомолекулярными и, следовательно, могут легко улетучиваться при комнатной температуре в ходе высушивания продуктов радиолиза клубней картофеля.

В работе [31] было показано, что рассматриваемые в настоящей работе порошки мякоти, кожуры и сока облученных клубней картофеля не обладают высокой токсичностью при пероральном кормлении животных. Поэтому, их, как и порошки необлученных клубней картофеля, безопасно



**Рис. 5.** Расширенные ИК-Фурье спектры порошка мякоти (*а, б*), кожуры (*в*), до (*а*) и после облучения клубней картофеля (*б, в*), а также сока (*г, д*), выделявшегося в ходе радиолитиза. Доза  $\gamma$ -облучения (кГр): 1000 (*а-г*), 4000 (*д*).

использовать в качестве питания для животных. Видимо, исчезновение в составе порошковых продуктов радиолитиза клубней картофеля — мякоти и кожуры, а также низкое содержание в составе высушенного сока облученных клубней органических кислот обеспечивает низкую токсичность порошков клубней картофеля, облученных до 5000 кГр.

Как было выше упомянуто, процесс выделения заметного количества сока в ходе радиолитиза клубней картофеля начинается после дозы облучения свыше 1000 кГр. Естественно, в ходе радиолитиза до этих доз, большая часть водородных связей с участием гидроксидов разрушаются. Поэтому в спектрах порошка сока облученных дозами >1000 кГр клубней полосы поглощения связанных гидроксидов при  $3286\text{ см}^{-1}$  проявляются с низкой относительной интенсивностью, а также на их интенсивность практически не влияет дальнейшее повышение дозы до 5000 кГр.

Ход кривой зависимости относительной интенсивности полос поглощения при  $1642\text{ см}^{-1}$ , связанных с гидратированными молекулами воды в порошке сока облученных клубней (кривая *г*) аналогичен кривой зависимости относительной интенсивности полос поглощения связанных гидроксидов (кривая *в*). Подобная аналогия наблюдается и для зависимостей в порошках мякоти и

кожуры облученных клубней (рис. 5). Видимо, с повышением дозы облучения клубней картофеля параллельно происходят процессы обезвоживания и разрушение водородных связей с участием гидроксидов.

Вероятно, обезвоживание клубней картофеля в ходе радиолитиза и высушивания продуктов радиолитиза также не повышают острую токсичность облученного картофеля.

## ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- $\gamma$ -облучение клубней картофеля приводит к изменениям в ИК-спектрах порошков, полученных при измельчении высушенной мякоти, сока и кожуры облученных клубней;
- в ИК-спектре порошка сока, выделявшегося в ходе радиолитиза клубней наблюдается повышение интенсивности полос поглощения карбонильных связей  $>\text{C}=\text{O}$  и кумулированных связей  $=\text{C}=\text{C}$ , а также снижение интенсивности полос  $\text{C}-\text{OH}$ -связей, что свидетельствует о карбонизации макромолекул веществ, составляющих клубень и их радиационное окисление;
- анализ спектров порошка мякоти, кожуры и сока облученных клубней картофеля показывает их подобность, в них сохраняются свойственные в большей части полисахаридам полосы поглощения в ИК области. Таким образом, показано, что  $\gamma$ -радиолитиз дозой до 5000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре основных соединений, содержащихся в клубнях картофеля;
- внешний вид клубней картофеля зависит от дозы  $\gamma$ -облучения. При дозах облучения свыше 1000 кГр в них полностью теряются первичная твердость, нарушается целостность поверхности кожуры и начинается интенсивное выделение сока;
- видимо из-за накопления в структуре макромолекул клубней картофеля различных хромофорных групп ( $=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ), а также ауксохромной группы  $\text{OH}$ , первоначальный соломенно-желтый цвет кожуры, мякоти и сока клубней постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nouri J., Toofanian F. // Pakistan journal of biological science. 2001. V. 4. P. 1275.

2. *Rezaee M., Amasi M., Farhani A.M., Minae S., Khodadadi M.* // J. Agr. Sci. Tech. 2011. V. 13. P. 829.
3. *Singh S., Singh N., Ezekiel R., Kaur A.* // Carbohydrate polymers. 2010. V. 10. P. 1016.
4. *Мусина О.Н., Коновалов К.Л.* // Пищевая промышленность. 2016. № 8. С. 46.
5. *Смит А.* // Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналит. применение / под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.
6. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федulina Т.Г.* // Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
7. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
8. *Abdelrazek E.M., Elashmawi I.S., Ragab H.M.* // Physica. B. 2008. V. 403. P. 3097.
9. *Wu K.H., Wang Y.R., Hwu W.H.* // Polym. Degr. Stab. 2003. V. 79. P. 195.
10. *Hesse M., Meier H., Zeeh B.* // Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Zurich: Thieme 2 edition, 2007. 468 p.
11. *Sudheesh C., Sunooj K.V., George J., Kumar S., Vikas, Sajeevkumar V.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 162. P. 54.
12. *Исмазова Р.А., Амонова М.М.* // Universum: технические науки: научный журнал. 2021. № 6 (87). С. 34.  
[https://7universum.com/pdf/tech/6\(87\)%20\[15.06.2021\]/Ismatova.pdf](https://7universum.com/pdf/tech/6(87)%20[15.06.2021]/Ismatova.pdf)
13. *Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 4. С. 187.
14. *Allayarov S.R., Rudneva T.N., Demidov S.V., Allayarova U.Yu., Klimanova E.N.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 429.
15. *Тарасевич Б.Н.* // ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Химический факультет МГУ. М.: 2012. 54 с.
16. *Santha N., Sudha K.G., Vijaykumari K.P., Nayar V.U., Moorthy S.N.* // Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1990. V. 102. P. 705.
17. *Wilson R.H., Goodfellow B.J., Belton P.S., Osborne B.G., Oliver G., Russell P.L.* // J. Sci. Food Agric. 1991. V. 54. P. 471.
18. *Brasoveanu M., Nemtanu M.R.* // Applications of Modified Starches / edit. E. Flores Huicochea, R. Rendon. Chapter 5. London: IntechOpen, 2017. P. 49.
19. *Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K.J.* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 3912.
20. *Седакова В.А., Громова Е.С.* // Вестник фармации. 2011. V. 54. № 4. С. 17.
21. *Cael J.J., Koenig J.L., Blackwell J.* // Biopolymers. 1975. V. 14. P. 1885.
22. *Capron I., Robert P., Colonna P., Brogly M., Planchot V.* // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68. № 2. P. 249.
23. *Зуев В.В.* // Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК: Учебно-методическое пособие. Университет ИТМО: СПб. 2020. 61 с.
24. *Xie X., Liu Q., Cui S.W.* // Food Research International. 2006. V. 39. № 3. P. 332.
25. *Pearson F.G., Marchessault R.H., Liang C.Y.* // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 101.
26. *Iqbal S., Wu P., Kirk T.V., Chen X.D.* // Food Hydrocoll. 2021. V. 110. P. 106171.
27. *Shah A., Masoodi F.A., Gani A., Ashwar B.A.* // Food Chem. 2016. V. 212. P. 74.
28. *Wang B., Dong Y., Fang Y., Gao W., Kang X., Liu P., Yan S., Cui B., Abd El-Aty A.M.* // Food Chem. 2022. V. 368. P. 130804.
29. *Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353.
30. *Коротченко К.А., Приступа А.И., Шарпаты В.А.* // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 2. С. 107.
31. *Аллаярова А.С., Шитикова А.В., Файнгольд И.И., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Сашенкова Т.Е., Демидов С.В., Чекалина С.Д., Аллаяров С.Р.* // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 4. С. 304.

УДК 544.556.1

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И НЕ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТИЛЕНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2023 г. А. Ю. Рябов<sup>а</sup>, \*, С. В. Кудряшов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти  
Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск, 634055 Россия

\*E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Изучена окислительная и неокислительная конверсия этилена в барьерном разряде в присутствии воды с образованием преимущественно непредельных соединений (ацетилена, бутена, бутадиена). Показана эффективность конверсии этилена в аргоне в сравнении с его окислением воздухом в оксигенаты. Простая теоретическая оценка потерь энергии электронов разряда в исходной газовой смеси и несложные кинетические расчеты позволяют объяснить изменение величины конверсии этилена, а также направление протекания процесса.

**Ключевые слова:** этилен, барьерный разряд, окисление, неокислительная конверсия, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0023119323040125, **EDN:** QOAKFA

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование является продолжением работ [1, 2] направленных на изучение механизма и кинетики превращения легких олефинов в барьерном разряде, для разработки нового подхода к селективному плазмохимическому превращению углеводородов в ценные нефтехимические соединения.

Ранее в работе [1], при окислении пропилена в барьерном разряде рассмотрен возможный механизм образования продуктов реакции, обсуждены маршруты образования кислородсодержащих веществ и предельных и непредельных углеводородных соединений, протекающих независимо друг от друга. Выдвинутые предположения о возможном механизме протекания реакции основаны на простых теоретических расчетах потерь энергии электронов барьерного разряда в исходных смесях. Из которых видно, что возбуждение электронных состояний молекул кислорода стимулирует протекание реакции по окислительному маршруту, а электронных состояний молекул пропилена — образование различных углеводородов.

Представляло интерес оценить применимость данного подхода для оценки направленности протекания плазмохимической конверсии прочих олефиновых углеводородов, например, этилена, что явилось целью настоящего исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление этилена проводили воздухом, не окислительную конверсию — в атмосфере аргона, на экспериментальной установке и по методике, представленной в работе [3]. Поток газов смешивается с водой, далее газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор, где при комнатной температуре подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор представляет собой планарную конструкцию и выполнен из дюралюминия с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит, толщиной 1 мм). Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см<sup>2</sup>. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 9 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см<sup>3</sup>/мин, воды — 0.3 см<sup>3</sup>/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Расчет потерь энергии электронов разряда в смесях этилена с воздухом и аргоном выполнен с помощью программы Bolsig+ [4]. Сечения рассеяния электронов молекулами этилена, аргона, кислорода, азота и воды взяты из базы данных [5]. Приведенная напряженность поля на разрядном промежутке имеет значения 37.2 и 90.9 Td, при активной мощности разряда в 0.9 и 2.2 Вт, соответ-

**Таблица 1.** Содержание продуктов превращения этилена в зависимости от состава исходной газовой смеси в БР.  $[C_2H_4] = 9\%$ ,  $[Воздух/Ar] = 89\%$ ,  $[H_2O] = 2\%$

| Соединение              | Содержание, мас. %       |                      |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|
|                         | $C_2H_4$ –воздух– $H_2O$ | $C_2H_4$ –Ar– $H_2O$ |
| Метан                   | 3.5                      | 0.5                  |
| Ацетилен                | 47.1                     | 19.4                 |
| Этан                    | 3.8                      | 6.1                  |
| $C_3$                   | 5.2                      | 10.4                 |
| $C_4$                   | 7.1                      | 49.3                 |
| $C_5+$                  | 5.2                      | 14.4                 |
| Метанол                 | 6.9                      | —                    |
| Ацетальдегид            | 10.3                     | —                    |
| Этанол                  | 10.9                     | —                    |
| Конверсия, %            | 12.8                     | 58.9                 |
| Энергозатраты, кВт ч/кг | 36.1                     | 6.6                  |

ственно, для смесей этилен–аргон–вода и этилен–воздух–вода. Способ расчета для напряженности поля и активной мощности разряда представлен в [2, 3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлен состав основных продуктов превращения этилена в различных средах. В обоих случаях, наблюдается образование углеводородов, предельных и непредельных соединений с числом атомов углерода от 1 до 6. При наличии воздуха в исходной смеси происходит образование оксигената – метанола, ацетальдегида и этанола. Содержание которых не превышает ~28.2% от общего количества всех продуктов реакции. Из углеводородов образуется преимущественно ацетилен с содержанием в 47.1%.

Замена воздуха на аргон в исходной смеси снижает содержание ацетилена в продуктах реакции с 47.1 до 19.4%, но значительно увеличивает количество углеводородов  $C_4$  с 7.1 до 49.3%, преимущественно содержащих бутенов и бутадиена. Наблюдается повышение количества соединений с большей молекулярной массой углеводородов  $C_5+$  с 5.2 до 14.4%.

Конверсия этилена при замене в исходной смеси воздуха на аргон изменяется с 12.8 до 58.9%, кратно уменьшаются и энергозатраты на превращение этилена при использовании аргона с 36.1 до 6.6 кВт ч/кг.

Значительные изменения состава продуктов реакции и содержание некоторых веществ в них (ацетилена или бутенов и бутадиена), а также уве-

личение конверсии этилена при замене воздуха на аргон, можно объяснить, рассмотрев результаты расчетов потерь энергии электронов в исходных смесях.

Анализ потерь энергии электронов в разряде, позволяет оценить распределение энергии между молекулами в исходной смеси и их уровни возбуждения. В результате диссоциации возбужденных молекул происходит образование активных частиц плазмы, инициирующих превращение веществ, и являясь одной из основных стадий в построении математической модели плазмохимического процесса.

Расчет потерь энергии электронов разряда в смесях этилена с воздухом и аргоном представлен в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что основные потери энергии электронов БР в смеси этилен–аргон–вода приходятся на возбуждение электронных состояний молекул этилена ~86.1%. Замена аргона на воздух в исходной смеси приводит к кратному снижению возбужденных состояний молекул этилена до ~14%, преимущественно, наблюдается возбуждение различных состояний молекул азота. Около 64% энергии выделяемой в разряде расходуется на возбуждение молекул азота, которые практически не участвуют в превращении этилена, что объясняет более низкую конверсию этилена в смеси с воздухом в сравнении с конверсией его в аргоне (табл. 1).

Теоретические расчеты потерь энергии электронов БР в смеси этилен–воздух–вода показывают, что на возбуждение электронных состояний молекул кислорода так же приходится незначительное

**Таблица 2.** Потери энергии электронов БР в смесях этилена с воздухом и этиленом.  $[C_2H_4] = 9\%$ ,  $[воздух/Ar] = 89\%$ ,  $[H_2O] = 2\%$ 

| Потери энергии, %       | $C_2H_4-Ar-H_2O$ |     |        | $C_2H_4-воздух-H_2O$ |       |       |        |
|-------------------------|------------------|-----|--------|----------------------|-------|-------|--------|
|                         | $C_2H_4$         | Ar* | $H_2O$ | $C_2H_4$             | $O_2$ | $N_2$ | $H_2O$ |
| Колебательные состояния | 7.8              | 0.5 | 5.2    | 0.4                  | 1.0   | 45.3  | 0.4    |
| Электронные состояния   | 86.1             | 1.0 | 0.5    | 13.5                 | 18.0  | 18.5  | 0.2    |
| Ионизация               | 0.4              | 0.1 | 0      | 1.3                  | 0.6   | 0.7   | 0      |

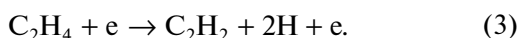
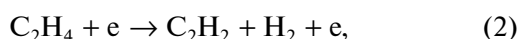
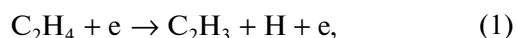
\* Для аргона приведены упругие соударения.

количество энергии электронов  $\sim 18.0\%$  (табл. 2), и как следствие, низкая начальная концентрация атомарного кислорода на стадии разрядного инициирования реакции, что объясняет низкую эффективность плазмохимического процесса окисления этилена воздухом.

Одновременно с образованием атомарного кислорода в реакционной смеси будут появляться углеводородные радикалы в результате электронного возбуждения молекул этилена, которое достигает  $13.5\%$ . Их взаимодействие с исходными молекулами или друг с другом при дальнейшем превращении приводит к появлению целого спектра продуктов (кислородсодержащие соединения и углеводороды), снижая селективность процесса (табл. 1).

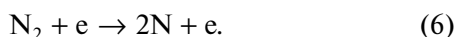
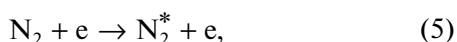
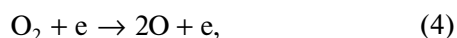
На основании анализа потерь энергии электронов БР возможно оценить верхнюю границу выхода атомов и радикалов в результате диссоциации электронно-возбужденных молекул исходной смеси. Сравнение состава активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакций, для смесей этилена с воздухом и аргоном позволит рассмотреть особенности протекания реакций окисления и неокислительной конверсии в БР.

Инициирование плазмохимического процесса для смесей этилена с воздухом и аргоном происходит в результате следующего основного набора реакций [6]:



Из табл. 2 видно, что на возбуждение молекул аргона приходится малое количество энергии электронов БР, что позволяет пренебречь их участием в процессе превращения этилена.

Наличие воздуха в исходной смеси подразумевает основные электронно-молекулярные реакции для молекул кислорода и азота [7]:

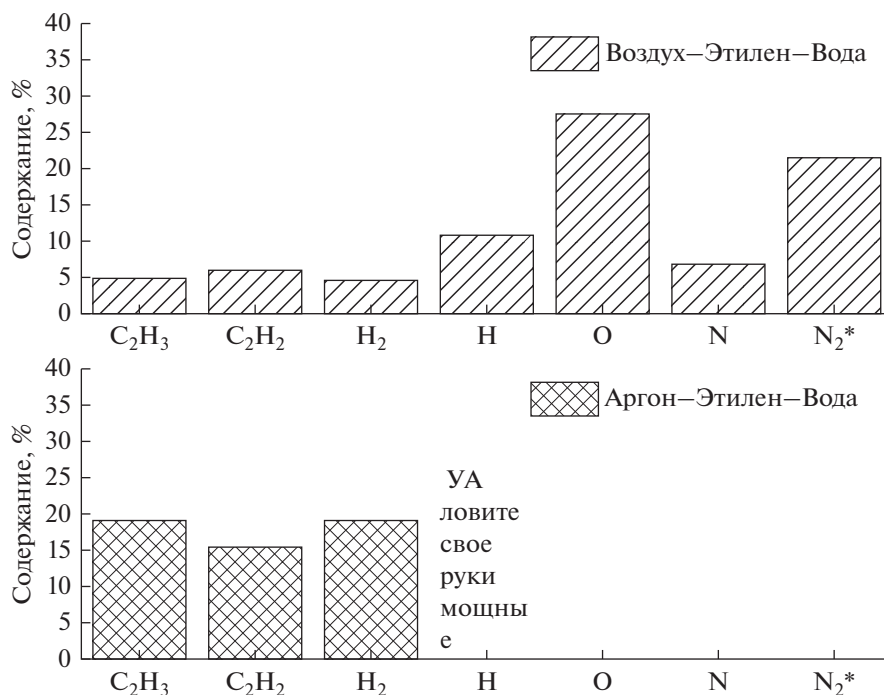


Моделирование стадии разрядного инициирования реакции за один высоковольтный импульс напряжения выполнено применением программного пакета Kintecus [8]. Необходимые для расчетов значения эффективных констант скорости электронно-молекулярных реакций диссоциации молекул ( $k_{eff}$ ) для исходных смесей получены с использованием программного пакета Bolsig+ [4]. Выражение для оценки эффективной константы электронно-молекулярной реакции ( $k_{eff}$ ), связывающее действительную константу скорости электронно-молекулярной реакции с ключевыми параметрами БР, подробно описаны в работах [3, 9].

На рис. 1 представлен расчетный состав основных химически-активных и нейтральных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, этилен–воздух–вода и этилен–аргон–вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения. Видно, что для смеси с воздухом наблюдается образование атомов азота и его возбужденных молекул. Ранее [8] показано, что наличие молекул азота в исходной смеси не оказывает заметное влияние на образование кислородсодержащих продуктов при окислении легких олефинов. Наиболее вероятно атомы азота и возбужденные молекулы азота при взаимодействии с молекулярным кислородом образуют различные оксиды азота или дезактивируются до молекулярного азота [9, 10].

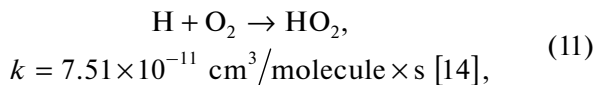
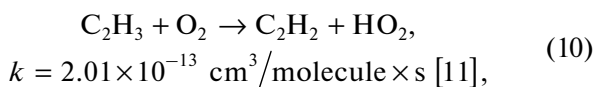
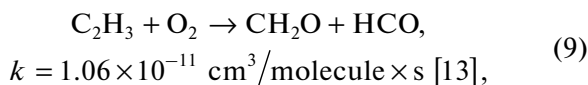
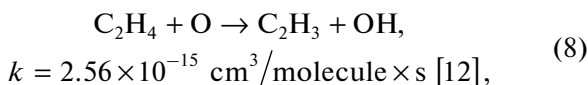
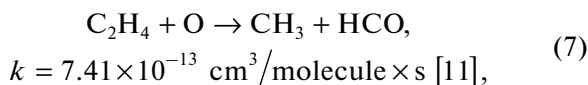
Согласно расчетам для смеси этилен–воздух–вода наибольшее количество радикалов приходится на атомарный кислород  $\sim 27.5\%$ , но окислительная реакция в данном случае происходит малоэффективно, образование кислородсодержащих веществ в продуктах составляет всего  $\sim 28.2\%$  (табл. 1). Образование ацетилена ( $C_2H_2$ ) в расчетном составе частиц составляет  $6.1\%$  по сравнению с его количеством в  $15.2\%$  для смеси с аргоном, однако, в продуктах реакции наблюдается обратная зависимость образования ацетилена в присутствии воздуха в несколько раз больше в случае превращения смеси этилена с аргоном (табл. 1).

Рассмотрим некоторые реакции, влияющие на образование продуктов превращения этилена в БР в присутствии воздуха и аргона. Наличие кис-



**Рис. 1.** Расчетный состав химически активных и нейтральных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, этилен—воздух—вода и этилен—аргон—вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения.

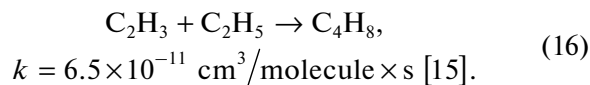
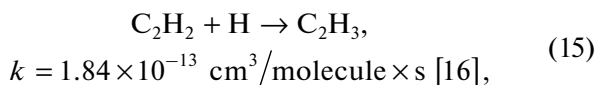
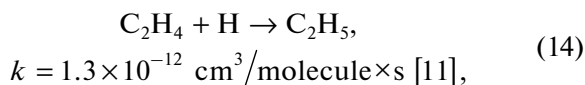
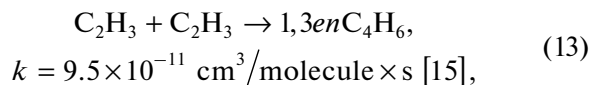
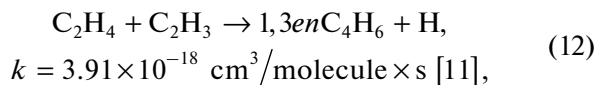
лорода в смеси этилен—воздух—вода определяет направленность реакций с их участием:



Видно, что реакции с участием молекулярного или атомарного кислорода могут способствовать образованию не только кислородсодержащих соединений, но и молекул ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), что хорошо согласуется с экспериментом. Дополнительно, взаимодействие атомарного водорода с молекулой кислорода (реакция (11)) наиболее вероятно по сравнению с конкурирующей реакцией гидрирования неопределенных связей в молекулах углеводородов (реакция (14), (15)), что так же

способствует увеличению содержания ацетилена в продуктах реакции при наличии кислорода в смеси.

В отсутствие кислорода образовавшиеся частицы взаимодействуют между собой и молекулами этилена:



Наглядно видно, что рекомбинация основных радикалов приводит к образованию преимущественно соединений с числом атомов углерода в молекуле 4 (бутена и бутadiена), что подтверждается экспериментальными данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена окислительная и неокислительная конверсия этилена в барьерном разряде в присутствии воды. Основными продуктами являются непредельные углеводороды (ацетилен, бутен, бутадиена). Эффективность конверсии этилена в аргоне выше, чем в случае его окисления воздухом в оксигенаты. Простая теоретическая оценка потерь энергии электронов разряда в исходной газовой смеси и несложные кинетические расчеты позволяют объяснить особенности механизма реакции, а также предсказать направление протекания процесса. Подобные выводы ранее были сделаны и для процесса превращения пропилена в БР.

Это свидетельствует о принципиальной возможности управления направлением протекания плазмохимических реакций с участием углеводородов и создает научные предпосылки для разработки нового поколения процессов переработки углеводородного сырья для целей нефтехимического и органического синтеза.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очерedyко А.Н., Мукушева Г. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С. 333.
2. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очерedyко А.Н. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 245.
3. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
4. Hagelaar G.J.M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
5. Viehland database [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net).
6. Janev R.K., Reiter D. // Physics of Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
7. Stefanović I. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 406.
8. Ianni J.C. Kintecus V. 5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>.
9. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очерedyко А.Н. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 150.
10. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очерedyко А.Н. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 22. № 3. С. 237.
11. Tsang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15.
12. Mahmud K., Marshall P., Fontijn A. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91.
13. Park J.-Y., Heaven M.C., Gutman D. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104.
14. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 1329.
15. Laufer A.H., Fahr A. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2813–2832.
16. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 411.

УДК 537.523.9:532.64.08

## ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МОДИФИКАЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ РИСОВЫХ ЗЕРЕН

© 2023 г. Б. Б. Балданов<sup>а</sup>, \*, Ц. В. Ранжуров<sup>а</sup>, С. В. Гомбоева<sup>б</sup>, И. И. Бадмаева<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670031 Россия

<sup>б</sup> Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
ул. Ключевская, 40в, Улан-Удэ, 670013 Россия

\*E-mail: baibat@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Изучено влияние холодной плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхностные свойства рисовых зерен. Установлено, что в результате воздействия нетермической плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхность семян, поверхность становится гидрофильной, и характеризуется снижением контактного угла смачивания, возрастанием поверхностной энергии и увеличением шероховатости поверхности, что свидетельствует об эффективном формировании полярных групп на поверхности рисовых зерен.

**Ключевые слова:** нетермическая плазма, рисовые зерна, плазменная модификация, тлеющий разряд

**DOI:** 10.31857/S0023119323040046, **EDN:** QMRRMJ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время плазменные технологии активно внедряются в область пищевой промышленности, как новые и инновационные технологии [1–3]. В [4] показан ряд направлений в пищевой промышленности, где использование холодной плазмы имеет большие перспективы внедрения.

В [5–7] показана возможность изменения кулинарных и текстурных свойств риса с применением нетермических методов обработки, таких как ультразвук, гамма-облучение и т.д. В этой связи, область исследований, связанная с изучением влияния холодно-плазменной обработки на свойства рисовых зерен, является наименее исследованной [8, 9, 4]. Как известно, холодно-плазменная обработка позволяет увеличить поверхностную энергию материалов, с целью улучшения смачиваемости поверхности [10].

С другой стороны, модификация поверхности и увеличение поверхностной энергии (повышение гидрофильности) рисовых зерен оказывает существенное влияние на время приготовления. В [9] для улучшения кулинарных свойств коричневого риса применялась холодная плазма тлеющего разряда постоянного тока, после плазменной обработки значительно увеличилось водопоглощение риса и сократилось время приготовления.

Основной целью данной работы является изучение влияния холодной плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на поверхностные свойства рисовых зерен.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для плазменной обработки семян использовался источник объемной холодной аргоновой плазмы на основе тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) [11] (рис. 1).

Обработке подвергались рисовые зерна производства “Краснодар”. Зерна равномерно распределялись по поверхности плоского анода, время обработки составляет 1 мин. Зерна не прошедшие плазменную обработку, использовались в качестве контроля.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями контактных углов  $\theta$ , которые определяли методом лежащей капли с помощью микроскопа по воде (бидистилляту). Величины контактных углов определялись с помощью программного пакета DropSnake – LB-ADSA [12]. Были подготовлены несколько партий рисовых зерен, каждая партия содержала 100 семян. Семена из одной партии были подвергнуты воздействию плазмы, в то время как семена из другой партии использовались как контроль. Рассчитывали среднее значение контактного угла и среднюю погрешность.

Величины полных поверхностных энергий  $\gamma$  рассчитывали по методу Ньюмана [13]:

$$\gamma = 2.9 \times 10^{-5} (\theta)^3 - 0.00652 (\theta)^2 - 0.132 (\theta) + 72.8. \quad (1)$$



Рис. 1. Плазменная обработка рисовых зерен в ТРАД. Межэлектродное расстояние  $d = 2$  см.

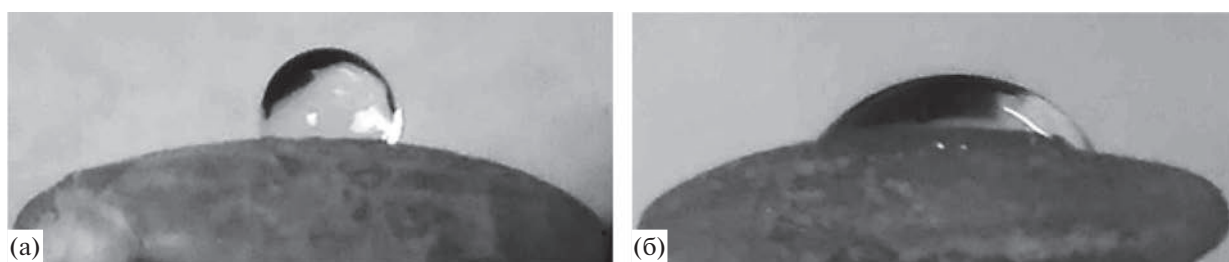


Рис. 2. Капля воды, посаженная на поверхность необработанного (а) и обработанного холодной плазмой (б) рисового зерна.

Топография поверхности рисовых зерен исследовалась с помощью электронного микроскопа SEM TM-1000 с системой микроанализа Hitachi TM-1000.

Для определения водопоглощения риса отбирали пять партий по 10 рисовых зерен на одно измерение. Измеряли начальную массу партии  $m_0$  и массу  $m$  после выдержки в течение определенного времени в дистиллированной воде комнатной температуры. Перед взвешиванием излишки воды с поверхности зерновок риса удаляли бумажной салфеткой. Водопоглощение рассчитывали по формуле:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{m_0} \times 100\%. \quad (2)$$

По полученным пяти величинам водопоглощения определяли среднее его значение и среднюю погрешность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены значения контактного угла капли воды на поверхности рисового зерна. Для необработанных образцов начальный контактный угол составляет  $\theta = 110^\circ$  и уменьшается до  $\theta = 60^\circ$  после воздействия плазмы на поверхность зерна (время обработки 60 с). Уменьшение контактного угла связано с увеличением гидрофильной природы субстрата после плазменной обработки [4]. Аналогичное уменьшение контактного угла после воздействия воздушной плазмы на поверхность рисовых зерен отмечается в [14].

Другая причина уменьшения контактного угла заключается в том, что холодно-плазменная обработка увеличивает эффективную площадь контакта (рис. 2), что приводит к уменьшению угла контакта.

Таблица 1. Контактный угол и полная поверхностная энергия рисовых зерен

| Образец                    | $\theta$ , град | $\gamma$ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ |
|----------------------------|-----------------|--------------------------------------------|
| Контроль                   | $110.0 \pm 4.0$ | $17.99 \pm 2.05$                           |
| После плазменной обработки | $60.1 \pm 1.5$  | $47.71 \pm 0.90$                           |

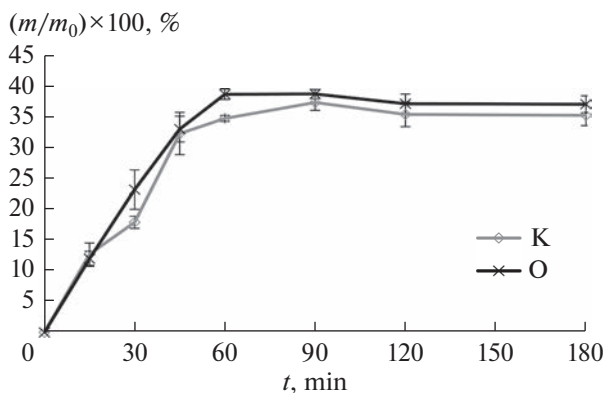


Рис. 3. Водовпитывание неопроцессанного (К) и опроцессанного риса (О).

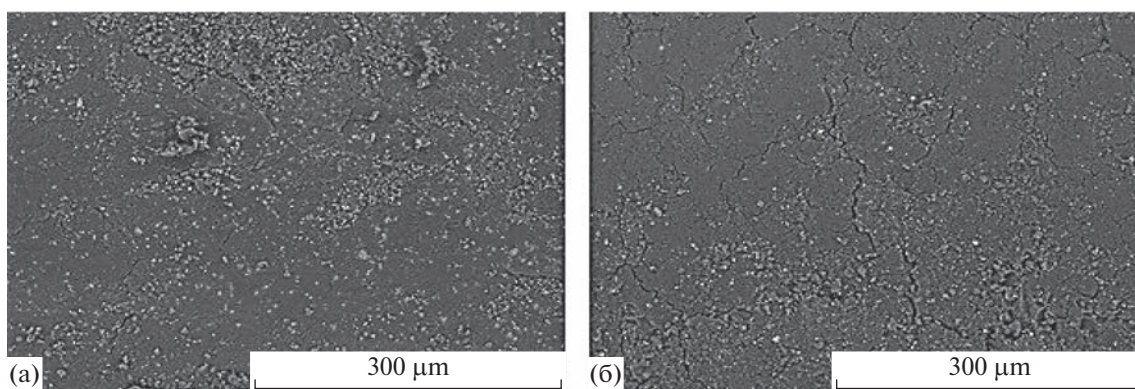


Рис. 4. Микрофотография поверхности неопроцессанного (а) и опроцессанного риса (б).

К уменьшению контактного угла приводит также увеличение мощности разряда и времени обработки, что связано с модификацией поверхности рисового зерна. Наблюдаемое быстрое уменьшение контактного угла для опроцессанных образцов рисовых зерен, связано с увеличением поглощения воды из-за увеличения гидрофильности и шероховатости поверхности зерна (рис. 3).

После воздействия плазмы на поверхность рисовых зерен, значительно увеличивается поверхностная энергия, что связано с эффективным увеличением площади поверхности контакта и включением гидрофильных соединений на границе раздела, что способствует уменьшению контактного угла и делает поверхность более гидрофильной. Поверхностная энергия неопроцессанного образца рисового зерна составляет  $\gamma = 17.99 \pm 2.05$  мДж/м<sup>2</sup> и увеличивается до  $\gamma = 47.71 \pm 0.90$  мДж/м<sup>2</sup> (табл. 1) после плазменной обработки.

Травление поверхности риса после плазменной обработки вызванное воздействием холодной плазмой представлено на рис. 4.

Поверхность неопроцессанного рисового зерна представляет нормальную зернистую структуру

без каких-либо заметных изменений в морфологии слоя. После холодно-плазменной обработки на поверхности зерен наблюдаются трещины и впадины, образование отверстий, через которые вода может проникать внутрь зерна, аналогичные результаты получены в [4, 8]. При увеличении мощности разряда и времени обработки шероховатость поверхности рисового зерна увеличивается. Бомбардировка поверхности рисового зерна энергетическими частицами плазмы разрушает ковалентные связи на поверхности, в результате чего образуются мелкие летучие мономеры, которые испаряются и удаляются с поверхности. Плазменная обработка изменяет естественную морфологию поверхности рисовых зерен, что приводит к улучшению кулинарных и текстурных параметров, при этом время варки риса сокращается с 20 до 15 мин по сравнению с неопроцессанным рисом.

## ВЫВОДЫ

Плазменная обработка рисовых зерен позволяет существенно сократить время приготовления риса, что свидетельствует об экономии энергии. Сокращение времени приготовления связа-

но с увеличением гидрофильности рисовых зерен и обусловлены травлением/абляцией поверхности, вызванной воздействием энергетических частиц плазмы. Уменьшение контактного угла и увеличение поверхностной энергии образцов, обработанных плазмой, свидетельствует об эффективном формировании полярных групп на поверхности рисовых зерен. С увеличением мощности разряда и времени обработки, травление поверхности также увеличивается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pankaj S.K., Misra N.N., Cullen P.J.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2013. V. 19. P. 153.
2. *Surowsky B., Fischer A., Schlueter O., Knorr D.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2013. V. 19. P. 146.
3. *Misra N.N., Sullivan C., Panka S.K., Alvarez-Jube L., Cama R., Jacoby F., Cullen P.J.* // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2014. V. 26. P. 456.
4. *Thirumdas R., Sarangapani C., Annapure U.S.* // Food Biophysics. 2015. V. 10. P. 1.
5. *Cui L., Pan Z., Yue T., Atungulu G.G., Berrios J.* // Cereal Chemistry. 2010. V. 87. P. 403.
6. *Sabulase V.C., Liuzzo J.A., Rao R.M., Grodner R.M.* // Journal of Food Science. 1991. V. 56. P. 96.
7. *Sung W.C.* // Radiation Physics and Chemistry. 2005. V. 73. P. 224.
8. *Chen H.H.* // Food and Bioprocess Technology. 2014. V. 7. P. 2484.
9. *Chen H.H., Chen Y., Chang C.H.* // Food Chemistry. 2012. V. 135. P. 74.
10. *Deshmukh R.R., Shetty A.R.* // Journal of Applied Polymer Science. 2007b. V. 104. P. 449.
11. *Семенов А.П., Балданов Б.Б., Ранжуров Ц.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 2. С. 149.
12. *Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2010. V. 364. № 1. P. 72.
13. *Deshmukh R.R., Shetty A.R.* // Journal of Applied Polymer Science. 2008. V. 107. P. 3707.
14. *Mirabedini S.M., Arabi H., Salem A., Asiaban S.* // Progress in Organic Coating. 2007. 60. V. 105.

УДК 544.43

## НИТРОВАНИЕ ФЕНОЛА ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ГОРЯЧЕЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. И. М. Пискарев\*

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобелына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (НИИЯФ МГУ), Ленинские горы, 1, стр. 2, ГСП-1, Москва, 119234 Россия

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

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 12.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовалось нитрование фенола водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы искрового электрического разряда (АПВ). Долгоживущими азотсодержащими активными частицами, накапливающимися в воде за время обработки, являются азотистая кислота и комплекс  $\dots\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ , распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Их концентрация в АПВ после 10 мин обработки  $\sim 10^{-3}$  моль/л. При смешивании АПВ с фенолом в соотношении 1 : 1 идентифицированным продуктом реакции является 4-нитрофенол. Выход нитрования через АПВ равен выходу нитрования при прямом действии излучения горячей плазмы на раствор фенола.

**Ключевые слова:** излучение горячей плазмы, нитрование, фенол, плазмой активированная вода, 4-нитрофенол

**DOI:** 10.31857/S0023119323040113, **EDN:** QOAAFV

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активированная плазмой вода (АПВ) вызывает все больший интерес, так как она может быть использована как в научных исследованиях, так и в различных приложениях. В работе [1] дается обзор способов генерации АПВ под действием холодной плазмы, механизмов образования активных частиц и некоторых приложений в биологии. АПВ может быть применена для дезинфекции медицинского оборудования [2], подавления роста бактерий [3], поддержания работоспособности биопленок [4]. Активность воды связана с образованием под действием холодной плазмы долгоживущих активных частиц [5]. С научной точки зрения представляет интерес нитрование ароматических соединений [6].

Нитрование – реакция введения нитрогруппы  $\text{NO}_2$  в молекулы органических соединений. Реакция нитрования может протекать по электрофильному, нуклеофильному или радикальному механизму. Активной частицей в этих реакциях являются соответственно катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ , нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  и радикал  $\text{NO}_2^\bullet$ . Процесс нитрования заключается в замещении атома водорода у атомов С, N, O или присоединении нитрогруппы по кратной связи. Первой стадией нитрования может быть нитрозирование, присоединение группы NO. Для фенола возможно нитрози-

рование и нитрование. Место присоединения нитрогруппы определяется ориентантом, роль которого играет группа OH [7]. Продуктом нитроирования фенола является 4-нитрозофенол [8]. Продуктом нитрования фенола является 4-нитрофенол [9].

Нитрование по электрофильному механизму осуществляется в смеси концентрированных азотной и серной кислот. В такой смеси генерируется ион нитрония, который является основным нитрующим агентом [7]. Выход 4-нитрофенола достигает 80% от концентрации исходного продукта. Присоединенная нитрогруппа сильно понижает реакционную способность ароматического кольца к электрофильным реагентам, поэтому вероятность вторичного нитрования с образованием других соединений, кроме 4-нитрофенола, значительно меньше. Вероятность образования 4-нитрозофенола как конечного продукта в кислой среде при  $\text{pH} < 5$  практически равна нулю, поэтому при использовании в качестве нитрующих реагентов серной и азотной кислот 4-нитрозофенол не накапливается, он образуется и расходуется как промежуточный продукт [8]. Нитрование проводится с использованием концентрированных реагентов и, в ряде случаев, при повышенной температуре. В работах [10–12] рассмотрена возможность осуществления реакции нитрования фенола с использованием катализаторов.

В работе [13] на примере тирозина показано, что под действием импульсного излучения горячей плазмы искрового электрического разряда происходит нитрование тирозина по электрофильному механизму через катион нитрония с образованием 3-нитротирозина. То есть установлено, что нитрование возможно с использованием импульсного излучения горячей плазмы.

Под действием импульсного излучения горячей плазмы в воде образуются долгоживущие реакционно-способные продукты, поэтому вода становится активированной. Механизм образования активных частиц в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы рассмотрен в работах [14–16]. В результате распада накопившихся продуктов активность воды со временем уменьшается, но она сохраняет активность до 14 сут [14]. Поэтому представляет интерес изучить процесс нитрования под действием воды, активированной импульсным излучением горячей плазмы искрового разряда и сравнить его с прямым действием излучения на раствор.

Целью данной работы является определение характеристик реакции нитрования фенола в водном растворе при непосредственном действии импульсного излучения на раствор и при косвенном воздействии через АПВ.

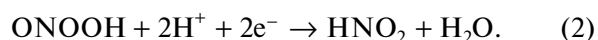
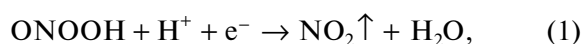
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Генератор искрового разряда*

Дистиллированная вода активировалась импульсным излучением горячей плазмы генератора ИР10 [15, 16]. Рабочим газом служил воздух при атмосферном давлении. Область газа, в которой происходил разряд, излучала как черное тело, нагретое до температуры  $\sim 10^4$  К. Максимум спектра излучения приходился на длину волны 220 нм [17]. Полная длительность импульса тока 100 мкс, передний фронт 50 нс, энергия в импульсе  $5.9 \times 10^{-2}$  Дж, частота повторения импульсов 10 Гц, мощность, выделяемая в разряде, составляла 0.59 Дж/с. Интенсивность УФ излучения генератора ИР10, определенная иодометрическим методом, составляла  $(1.26 \pm 0.2) \times 10^{-10}$  моль  $(\text{см}^2 \text{с})^{-1}$  [17] на расстоянии 30 мм от области разряда. Условия разряда были подобраны так, что плазма искрового разряда была слабо ионизована, степень ионизации меньше 0.1%. Электронная плотность  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и энергия электронов не превышала 1 эВ [15, 16]. Разрядная полость через отверстие диаметром 20 мм соединена со стеклянной чашкой Петри диаметром 40 мм, в которую помещается проба обрабатываемой жидкости объемом 10 мл. Расстояние от области разряда до поверхности жидкости 30 мм. Энергия, выделяемая в искровом разряде за 20 мин составляла  $710 \pm 40$  Дж.

### *Концентрация нитрующих агентов*

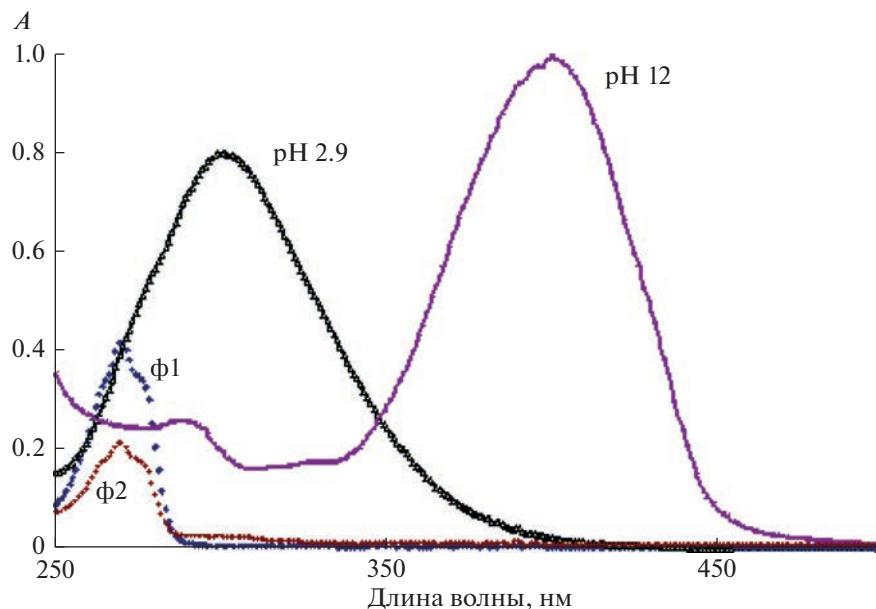
Активными продуктами, образующимися в воде под действием импульсного излучения, были радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$ , перекись водорода, азотистая кислота и комплекс (... $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ ...), распадающийся на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту [15, 16]. Радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$  коротко живущие, они являлись активным продуктом только в момент действия излучения. Перекись водорода не является нитрующим агентом. В кислой среде, которая создается в воде после воздействия излучения, при распаде комплекса образуется пероксиазотистая кислота. Распад пероксиазотистой кислоты возможен по двум каналам [18]:



В работе [13] установлено, что нитрование под действием излучения плазмы происходит по электрофильному механизму, поэтому  $\text{NO}_2$  в реакции (1) выделяется из раствора в газообразном виде и не дает вклад в нитрование. Возможным нитрующим агентом остается азотистая кислота. Азотистая кислота в течение двух суток распадается на азотную кислоту [15, 16], поэтому ее концентрация (величина pH раствора) определяет концентрацию нитрующих агентов.

Нитрование — медленный процесс, так как реакция идет через образование промежуточного состояния [13]. После распада промежуточного состояния выделяется энергия и образуется конечный продукт нитрования. Поэтому спектры растворов фенола, обработанных излучением плазмы, и растворов фенола после смешивания с АПВ в соотношении 1 : 1 измерялись через два дня после воздействия излучения. Количество активных частиц, образовавшейся под действием излучения и распавшихся до азотной кислоты, линейно растет со временем обработки [19].

Спектры поглощения растворов измерялись спектрофотометром СФ-102, фирма Аквилон, Россия. Величина pH измерялась прибором Эксперт-001 фирмы Эконикс, Москва. Концентрация веществ определялась на основании коэффициентов экстинкции (фенол:  $\lambda = 270$  нм,  $\epsilon = 1.45 \times 10^3$  л  $(\text{моль см})^{-1}$ , (4-нитрофенол: при кислотности pH 3,  $\lambda = 300$  нм,  $\epsilon = 12800$  л  $(\text{моль см})^{-1}$ , в щелочной среде при pH 12,  $\lambda = 401$  нм,  $\epsilon = 18380$  л  $(\text{моль см})^{-1}$ ) [9]. Выход продуктов определялся путем выполнения 5 серий независимых измерений и последующего усреднения результатов. Во всех экспериментах использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода с pH 6.5.



**Рис. 1.** Оптическая плотность  $A$  (отн. ед.) исходного раствора фенола 0.265 ммоль/л (ф1); того же раствора, смешанного с азотной кислотой pH 2.7 в соотношении 1 : 1 (ф2); раствора фенола 0.265 ммоль/л, смешанного с АПВ, обработанной излучением генератора ИР10 в течение 15 мин 1 : 1 на второй день после смешивания (pH 2.9); раствора (pH 2.9), в который на второй день после смешивания добавлены кристаллы щелочи NaOH (pH 12).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Идентификация 4-нитрофенола

Оптическая плотность растворов фенола: исходного 0.265 ммоль/л (кривая ф1), смешанного с азотной кислотой pH 2.7 (кривая ф2) и после смешивания с АПВ 1 : 1, обработанной в течение 15 мин (кривая pH 2.9), представлена на рис. 1. Кислотность смешанного с АПВ раствора pH 2.9. Из рисунка видно, что вместо пика поглощения фенола при  $\lambda = 270$  нм (кривая ф1) в смеси с АПВ появляется пик  $\lambda = 300$  нм (кривая pH 2.9). При смешивании с азотной кислотой pH 2.7 (кривая ф2) положение и форма пика поглощения фенола не меняется. Это означает, что азотная кислота при данном значении pH не взаимодействует с фенолом. Пик 300 нм может быть связан с образованием азотной кислоты и 4-нитрофенола. Оптическая плотность пика 300 нм равна  $A = 0.8$  (рис. 1). Если предположить, что этот пик связан с азотной кислотой, то с учетом разбавления концентрация азотной кислоты должна составить 0.22 моль/л (коэффициент экстинкции азотной кислоты  $\epsilon = 7$  л (моль см) $^{-1}$  [16]), что соответствует значению pH 0.64. Фактическое значение кислотности pH 2.9. Следовательно, пик 300 нм не может быть связан с азотной кислотой.

Для идентификации продукта был сделан дополнительный эксперимент. Известно, что в щелочной среде пик 4-нитрофенола 300 нм смещается в сторону более длинных волн,  $\lambda = 401$  нм [9]. Поэтому в раствор фенола, смешанного с АПВ, через два дня после смешивания вводился кристаллический NaOH до получения кислотности

pH 12. Спектр поглощения получившегося щелочного раствора представлен на рис. 1 (кривая pH 12). Из рисунка видно, что при увеличении pH от 2.9 до 12 в спектре пропадает пик поглощения 300 нм и появляется пик 401 нм. Положение максимума и форма спектра поглощения (рис. 1) раствора с pH 12 подобна наблюдаемой в работе [8] для 4-нитрофенола в щелочной среде. Поэтому можно утверждать, что пик 300 нм связан с 4-нитрофенолом. Если щелочь вводить в раствор сразу после обработки, пики 300 и 401 нм не появляются. Это связано с механизмом реакции, ион нитрония в щелочной среде нейтрализуется [13]. Таким образом, одним из продуктов, образовавшихся при смешивании АПВ с раствором фенола, является 4-нитрофенол.

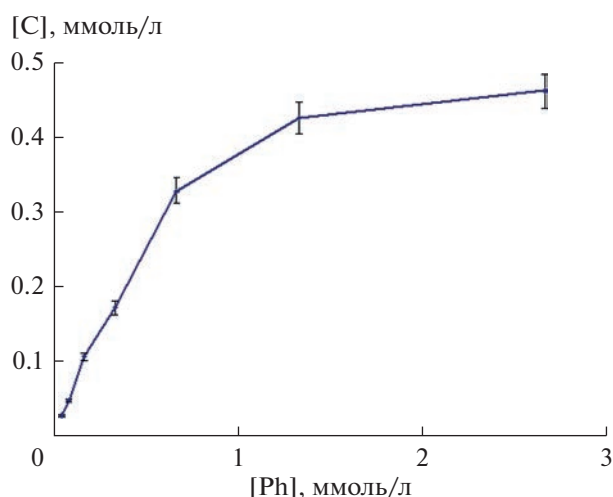
### Кинетика накопления 4-нитрофенола

Исследовалась зависимость выхода 4-нитрофенола в реакции фенола с АПВ от концентрации фенола в пробах с концентрацией фенола 0.042–2.65 ммоль/л после смешивания проб с АПВ 1 : 1 для времени обработки АПВ 10 мин (доза  $350 \pm 20$  Дж). Возможны два предельных случая. Концентрация фенола  $[Ph]$  больше концентрации активных частиц:

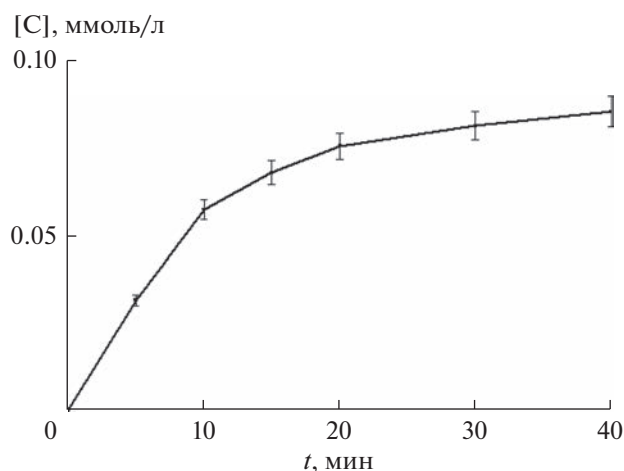


И концентрация фенола меньше концентрации активных частиц:





**Рис. 2.** Зависимость концентрации 4-нитрофенола  $[C]$ , ммоль/л, в смеси 1 : 1 раствора фенола с АПВ, обработанной импульсным излучением горячей плазмы в течение 10 мин, через два дня после смешивания растворов от концентрации фенола в смеси,  $[Ph]$ , ммоль/л.



**Рис. 3.** Зависимость концентрации 4-нитрофенола  $[C]$ , ммоль/л, образовавшегося в смеси фенола с АПВ 1 : 1 от времени обработки воды  $t$ , мин, импульсным излучением горячей плазмы через два дня после смешивания растворов.

Зависимость концентрации 4-нитрофенола в смеси раствора фенола с АПВ 1 : 1 от концентрации фенола в исходной пробе при времени воздействия излучения на воду 10 мин представлена на рис. 2. Видно, что концентрация образовавшегося 4-нитрофенола растет с увеличением концентрации фенола в пробе и выходит на плато. Кислотность воды после обработки pH 3. Концентрация активных частиц в пробе с учетом разбавления раствором фенола составляет 0.5 ммоль/л. Максимальная концентрация фенола (рис. 2) равна 2.65 ммоль/л. Мак-

симальная концентрация 4-нитрофенола в пробе составляет  $0.46 \pm 0.03$  ммоль/л (см. рис. 2). То есть условие (3) выполняется. При выполнении условия (3) 92% активных частиц (в пределах ошибок практически все) могут расходоваться на нитрование с образованием 4-нитрофенола. Остальные возможные продукты не идентифицированы, но их вклад мал.

Исследовалась зависимость выхода 4-нитрофенола в реакции с АПВ при концентрации фенола в пробе 0.132 ммоль/л от времени обработки до 40 мин (доза до  $1450 \pm 50$  Дж). Результаты представлены на рис. 3. Концентрация активных частиц, нарабатанных за 40 мин, с учетом разбавления при смешивании жидкостей равна 2 ммоль/л, а концентрация фенола в пробе 0.132 ммоль/л. То есть выполняется условие (4). Видно, что концентрация 4-нитрофенола растет со временем обработки. За 40 мин концентрация практически выходит на плато и составляет 0.085 ммоль/л. Максимальная доля образовавшегося 4-нитрофенола при концентрации фенола 0.132 ммоль/л составляет примерно 65% от его начальной концентрации, при этом расходуется 4.25% активных частиц. При большой концентрации активных частиц на нитрование расходуется их малая доля. Так как реакция нитрования медленная, конкурируют реакция нитрования и распада активных частиц на азотную кислоту (5).



Азотная кислота, как было установлено выше, при pH  $\sim 3$  не дает заметный вклад в нитрование. При уменьшении концентрации фенола меньшая доля активных частиц расходуется на нитрование, так как значительная доля активных частиц гибнет и превращается в азотную кислоту.

Дополнительно сравнивался выход 4-нитрофенола при прямом воздействии излучения на раствор фенола 0.265 ммоль/л и через АПВ. Для этого делали два измерения: 1) раствор фенола обрабатывался излучением плазмы 10 мин, после чего проба смешивалась с дистиллированной водой 1 : 1; и 2) АПВ нарабатывалась в течение 10 мин, после чего эта вода смешивалась с пробой раствора фенола 1 : 1. Объем всех проб был 10 мл, смеси 20 мл. Спектры поглощения, позволяющие определить концентрацию продуктов, измерялись через два дня после обработки. В каждом эксперименте делали по 5 повторов. Средние значения выходов представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что в пределах ошибок измерений концентрация 4-нитрофенола, образующегося при непосредственном воздействии излучения на раствор фенола, и при взаимодействии с водой, активированной в течение того же времени обработки, одинакова. Это означает, что АПВ можно получать в отдельном реакторе, после чего

**Таблица 1.** Концентрация 4-нитрофенола, образовавшегося при непосредственном воздействии излучения на раствор фенола и через АПВ

| Условия эксперимента         | Концентрация 4-нитрофенола            |
|------------------------------|---------------------------------------|
| Непосредственное воздействие | $(5.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ моль/л |
| Через АПВ                    | $(6.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ моль/л |

ее смешивать с раствором вещества, которое нужно нитровать. При этом для получения максимального коэффициента использования активных частиц необходимо, как следует из рис. 2, чтобы концентрация нитруемого вещества была больше концентрации активных частиц.

Энергетический выход нитрования при выполнении условия (3) равен  $0.24 \pm 0.02$  1/100 эВ. Выход нитрования меньше, чем выход окисления, который равен  $\sim 6$  1/100 эВ [15]. Связано с тем, что в окисление дают вклад все активные частицы, образующиеся в воде под действием импульсного излучения горячей плазмы, в то время, как в нитрование дает вклад только азотистая кислота.

### ВЫВОДЫ

Показано, что при смешивании раствора фенола с водой, активированной импульсным излучением горячей плазмы, образуется 4-нитрофенол. Выход нитрования при непосредственном воздействии излучения на раствор и через активированную воду одинаков. Когда концентрация фенола больше концентрации активных частиц, выход нитрования составляет  $0.24 \pm 0.02$  1/100 эВ. Нитрующим агентом является азотистая кислота, образующаяся как непосредственно под действием излучения, так и при распаде пероксиазотистой кислоты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Renwu, Zhou Rusen, Wang P. et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. V. 53. 303001.
2. Balan G.G., Rosca I., Ursu E.-L. et al. // Infection and Drug Resistance. 2018. V. 11. P. 727.
3. Vlad I.E., Martin C., Toth A.R. et al. // Romanian Reports in Physics. 2019. V. 71. Article 602.
4. Mai-Prochnow A., Zhou Renwu, Zhang T. et al. // Biofilms and Microbiomes. 2021. V. 7. Article 11.
5. Julak J., Hujacova A., Scholtz V. et al. // Plasma Physics Reports. 2018. V. 44. № 1. P. 125.
6. Patel S.S., Patel D.B., Patel H.D. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 1.
7. Hoggett G., Moodie R.B., Penton J.R., Schofield K. Nitration and aromatic reactivity. Cambridge University Press. 1971.
8. Uppi R.M., Lemerrier J.-N., Zhang H., Prior W.A. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1998. V. 358. № 1. P. 1.
9. Bowers G.N., McComb R.B., Christensen R.G., Schaffer R. // Clin. Chem. 1980. V. 26. № 6. P. 724.
10. Amani K., Maleki F. // J. Iran. Chem. Soc. 2007. V. 4. № 2. P. 238.
11. Pourali A.R., Goli A. // J. Chem. Sci. 2011. V. 123. № 1. P. 63.
12. Patil M.R., Mohite P.H., Shisodia S., Keri S. // Letters in Organic Chemistry. 2015. V. 12. № 2. P. 129.
13. Иванова И.П., Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 361. High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 5. P. 339.
14. Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 449. High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 5. P. 71.
15. Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2021. V. 41. № 1. P. 447.
16. Piskarev I.M., Ivanova I.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. 085008 P. 10.
17. Пискарев И.М., Астафьева К.А., Иванова И.П. // Современные технологии в медицине. 2018. Т. 10. № 2. С. 90.
18. Лобачев В.П., Рудаков Е.С. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 422.
19. Пискарев И.М. // Химия Высоких Энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 331. High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 4. P. 348.

## МИКРОВОЛНОВАЯ ХИМИЯ

УДК 66.092-977

### ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО ПИРОЛИЗА ТОРФА

© 2023 г. А. Б. Алыева<sup>а, б, \*</sup>, С. А. Ананичева<sup>а, б, \*</sup>, М. Ю. Глявин<sup>б</sup>, А. Н. Денисенко<sup>б</sup>, С. В. Зеленцов<sup>а</sup>,  
Т. О. Крапивницкая<sup>б, \*\*</sup>, Н. Ю. Песков<sup>а, б</sup>, А. А. Сачкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>б</sup> Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603155 Россия

\*E-mail: bulanovasvetlana@list.ru

\*\*E-mail: kto@ipfran.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Разработана установка для проведения экспериментов по микроволновому (МВ) пиролизу торфа на рабочей частоте источника 2.45 ГГц. Проведены экспериментальные исследования МВ-пиролиза торфа для получения из него низкомолекулярных органических компонентов. Определены продукты разложения торфа под воздействием МВ излучения, и предложены схемы деструкции компонентов торфа. Получен углеродистый остаток с относительным содержанием углерода 83–85 мас. %, водорода 4–5 мас. %, азота 2–3 мас. %, серы менее 0.3 мас. %.

**Ключевые слова:** торф, СВЧ-пиролиз, микроволновое излучение, органические материалы

**DOI:** 10.31857/S0023119323040034, **EDN:** QMPPCV

## ВВЕДЕНИЕ

Ценным ресурсом, обширными запасами которого обладает Российская Федерация (порядка 234 млрд тонн), является торф [1]. Его добыча и высокотехнологичная переработка позволяет решить экологические и ресурсосберегающие проблемы.

В настоящее время основным методом переработки торфа является пиролиз. Работа установок основана при этом на нагреве от стенок реактора к объекту (печи, котлы) и распространения в объеме путем конвекции и теплопередачи [2]. Пиролиз с помощью нагрева сырья МВ излучением имеет ряд принципиальных отличий от стандартного метода. Возникает градиент температуры внутри объекта, страдает качество пиролиза. Получение продуктов пиролиза стабильного качества (что является важным фактором для химической промышленности) с использованием стандартного пиролиза представляется затруднительным. Пиролиз при воздействии МВ в отличие от нагрева за счет передачи тепла от стенок реактора к образцу обеспечивает однородность нагрева по всему объему, большую эффективность передачи тепла, а также свободен от локальных перегревов около стенок реактора. Таким образом, необходимо провести сравнение плазмохимических пре-

вращений при стандартном нагреве и при помощи МВ-излучения для исследования эффективности процессов.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей МВ-пиролиза верхового сфагновое торфа и анализ полученных продуктов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пиролиз торфа осуществлялся посредством разработанного нами МВ-комплекса, предназначенного для переработки каустобиолитов, в частности, торфа [3].

МВ-комплекс осуществляет работу следующим образом. Торф (масса до 5 кг) загружается в МВ-реактор для пиролиза, и затем реактор вакуумируется. МВ-излучение от магнетрона поступает внутрь реактора. При нагреве торфа начинается разложение веществ, входящих в его состав. Посредством системы откачки летучие продукты удаляются из реактора и конденсируются в системе первичного фракционирования и в поглотителе Рихтера, охлаждаемого жидким азотом. Твердая фракция выгружается после окончания процесса (30 мин). В табл. 1 приведены параметры типичного эксперимента.

Собирались жидкие, газообразные и твердые продукты. Качественная идентификация продук-

Таблица 1. Параметры типичного эксперимента

| Параметр                             | Величина |
|--------------------------------------|----------|
| Частота МВ-излучения, ГГц            | 2.45     |
| Средняя мощность источника, Вт       | 900      |
| Время эксперимента, мин              | 30       |
| Масса сухого торфа, г                | 300      |
| Максимальная температура нагрева, °С | 250      |
| Давление, атм                        | 0.1      |

тов фракции проводилась при помощи хромато-масс-спектрометра Solutionver. 4.11 GC-MS (фирма Shimadzu) с использованием базы данных NIST 11 по методике, изложенной в [4]. Анализ полученных твердых продуктов проходил при помощи элементного анализатора Vario El Cube для одновременного определения углерода, водорода, серы и азота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Торф состоит из нескольких групп химических соединений, таких как лигнин, гуминовые и фульвовые кислоты, целлюлоза. Рассмотрим предполагаемые пути термолитиза соединений из этих групп. Ввиду высокого содержания кислорода, для гуминовых кислот в ходе пиролиза возможно формирование продуктов окисления, даже в анаэробных условиях. В опубликованных ранее статьях [4–6] рассматриваются основные процессы, протекающие при пиролизе гуминовых кислот. Предполагаемая схема пиролиза и идентифицированные продукты представлены на рис. 1.

Как отмечают авторы [7, 8], изначально при нагревании гуминовых кислот идет потеря адсорбированной воды, при нагреве же выше 200°С происходит деструкция алифатических фрагментов с формированием малых органических молекул, а при 250–300°С – декарбоксилирование и дальнейшая дефрагментация протекают более интенсивно [9]. Основные структурные изменения связаны с модификацией С=О группы и С–Н связей в алифатических соединениях.

Среди продуктов деструкции образца торфа нами были идентифицированы алканы (гексан, гептан), за появление которых отвечает гомолитический разрыв С–С связи с последующей реакцией образующегося алкильного радикала с источником атомов водорода. Кроме того, происходит частичный распад ароматических структур с образованием шестиатомных линейных продуктов.

Изогексан образуется при изомеризации изначально образующегося гексильного радикала с последующим отрывом атома водорода.

Дегидрирование и диспропорционирование углеводородов (УВ) при термической деструкции

углеводородов приводят к образованию пропена, бутена, пентена, гексена, гептена. Дальнейшее дегидрирование их приводит к образованию сопряженных диеновых углеводородов (бутадиен, метилбутадиен). Так, в работах [10, 11] отмечено, что воздействие МВ-излучения катализирует образование кратных связей при дегидрировании. Из олефинов, содержащих алкоксигруппу, посредством циклизации с последующим дегидрированием можно получить производные фурана.

Пятичленные циклы (циклопентан, циклопентадиен, циклопентен) образуются из алканов, посредством циклизации с последующим дегидрированием.

Нами показано, что при инициированном МВ-излучением низкотемпературном пиролизе торфа среди газофазных продуктов наблюдается значительно меньшее содержание алканов и олефинов, а содержание карбонильных и гетероциклических соединений выше, чем при стандартном методе.

При разрыве С–С связей происходит образование кислот, таких как масляная, изогексановая, уксусная, кротоновая, муравьиная. Карбоксильные радикалы способны взаимодействовать с другими радикалами с образованием сложноэфирных соединений, таких, как ацетоксибутанон и ацетоксиацетон. Важнейшей реакцией карбоксильных соединений при термодеструкции является декарбоксилирование с выделением углекислого газа, что характерно при наличии в торфе гуминовой и фульвовой кислот и соответствующих им карбоксильных производных (рис. 2) (ср. с [12]).

Наличие гидроксильных групп в исходных веществах обуславливает дегидратацию с образованием кратных связей. Однако для фульвовых кислот в большей степени характерна деструкция по С–О связи, поскольку данная связь имеет меньшую энергию, чем С–С связь, что делает возможным образование кислородсодержащих производных, таких, как метанол и ацетон. Последний в процессе радикально-цепного механизма образует ацетокси-ацетон при взаимодействии с карбоксильным радикалом.

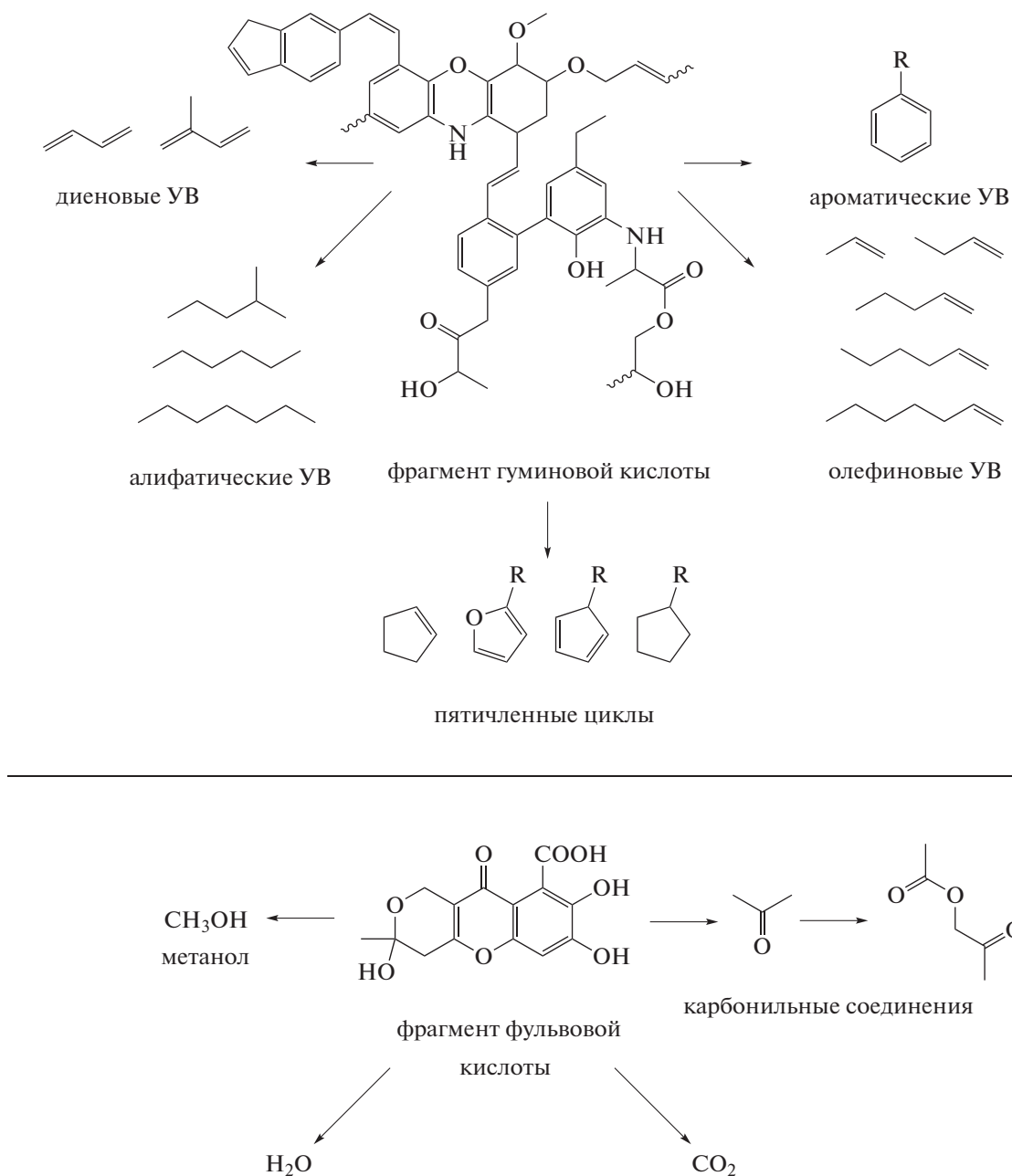


Рис. 1. Схема температурной деструкции фрагментов гуминовой и фульвой кислот.

Лигнин является высокомолекулярным (более 10000 г/моль), разветвленным, полифенольным полимером, состоящий из гидрокси- и метокси-замещенных фенилпропановых звеньев (рис. 2) [13]. Это вещество крайне термостабильно, что затрудняет некоторые процессы термохимической конверсии [14]. Он разлагается в более широком диапазоне температур по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой. Метоксигруппы при термодеструкции образуют метиловый спирт. Значительное количество фенильных и бензильных фрагментов образуют фенол, ксилолы, корилон и крезолы.

Наличие карбонильных групп и гидроксильных групп способствует образованию при его пиролизе гидроксиальдегидов и гидроксикетонов, например, гидроксипропанона. Схема термической деструкции лигнина в жидкой фазе представлена на рис. 2 (ср. с [15]).

Целлюлоза является важнейшим структурным компонентом первичных клеточных стенок древесной и травянистой биомассы (рис. 3) [16–18]. Целлюлоза имеет в своем составе большое количество гидроксильных групп, служащих основой

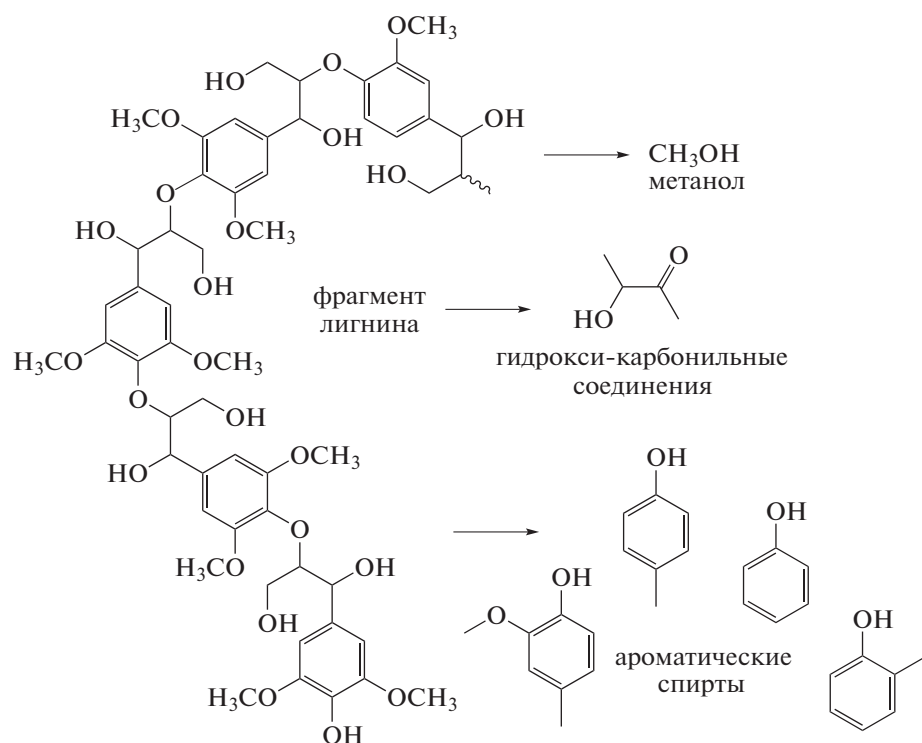


Рис. 2. Схема термической деструкции лигнина.

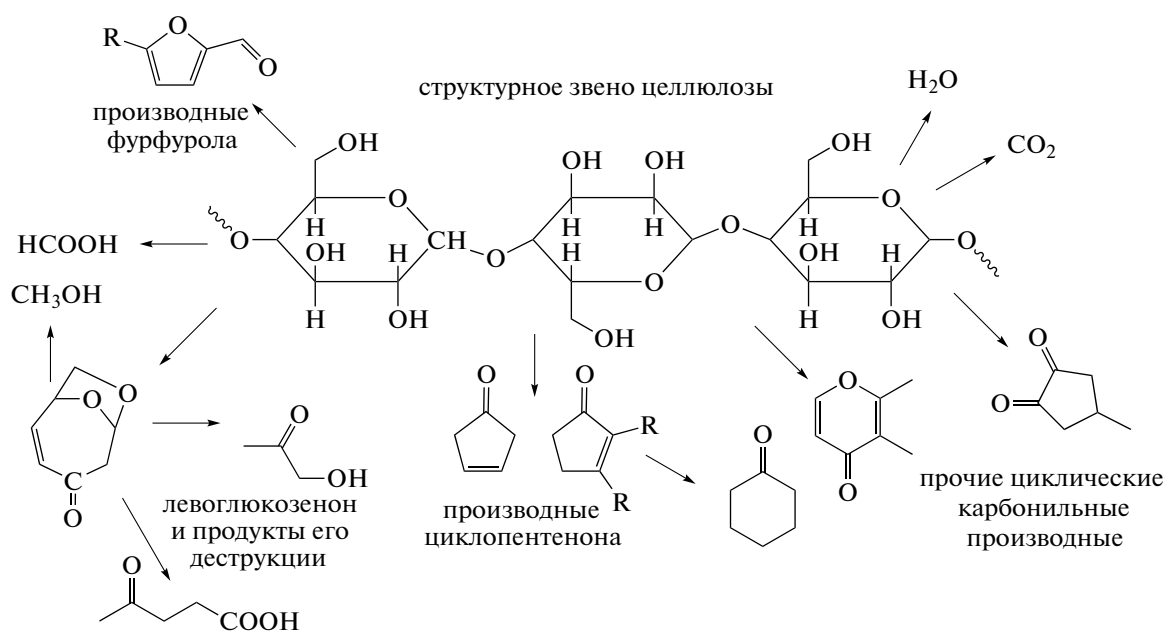


Рис. 3. Схема термического распада целлюлозы.

для процесса дегидратации. Схему термической деструкции целлюлозы можно представить следующим образом (рис. 3) [19].

Первым этапом в разложении целлюлозы является снижение степени полимеризации макро-

молекулы, затем протекает более глубокая ее деструкция. В целлюлозе имеются неустойчивые при термолизе С–О связи, разрыв которых не только приводит к образованию мономерных звеньев, но и к разрыву пиранозного цикла и последующему

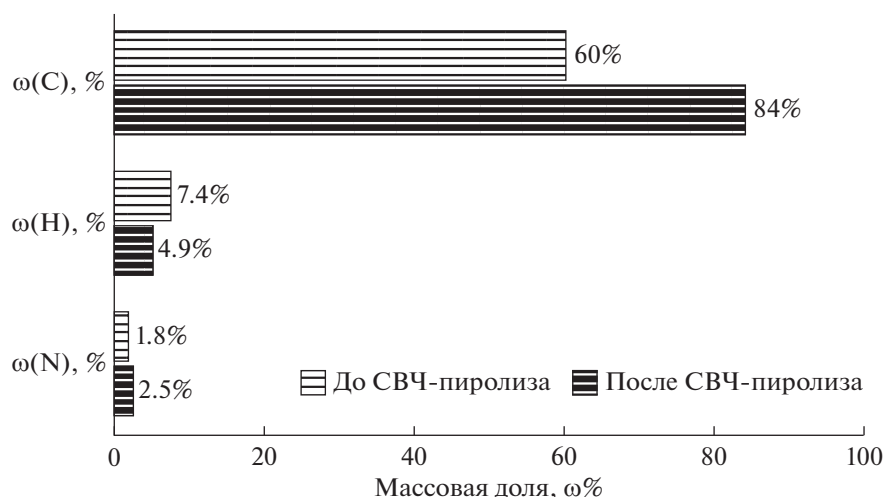


Рис. 4. Элементный состав исходного сырья (черные линии на белом) и твердого продукта (белые линии на черном).

формированию фуранозного цикла. Наряду с 1,4-β-гликозидными связями расщеплению подвержены фрагменты с 1,5-циклической ацетальной связью. Кроме того, целлюлоза имеет в своем составе свободные гидроксильные группы, лабильные к термическому воздействию. При этом возможна не только внутримолекулярная дегидратация целлюлозы, но и дегидратация с образованием межмолекулярных связей. Несмотря на меньшую лабильность связи C—C по сравнению со связями C—O, наблюдалась глубокая деструкция с разрушением данных связей вплоть до образования таких низкомолекулярных продуктов, как диоксид углерода и вода. Благодаря этим процессам возможно образование широкого спектра продуктов, представленных на схеме (рис. 3).

По сравнению с термическим пиролизом, при МВ-пиролизе в газовой фазе более характерны образование кислородсодержащих производных, включая гетероциклы, и в значительно меньшей доле предельных соединений, причем образование непредельных углеводородов сопоставимо. В жидкой фракции, образованной при МВ-термолизе, преобладают карбоксильные, карбонильные и фенольные соединения, а при нагреве имеют место гетероциклические соединения и спирты. Стоит отметить, что образуются преимущественно сопряженные системы с кратными связями C=C и C=O.

Полученный в результате экспериментов элементный состав углеродистого остатка в сравнении с образцом исходного сухого торфа до облучения приведен на рис. 4.

Установлено, что МВ-пиролиз торфа на частоте 2.45 ГГц приводит к более глубокому распаду исходного сырья ( $\omega(\text{N}) = 2.5\%$ ,  $\omega(\text{S}) < 0.3\%$ ) и к образованию широкого набора низкомолекулярных органических соединений (предельные, непредель-

ные, ароматические, циклические, гетероциклические, карбонильные, карбоксильные углеводороды).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведен пиролиз верхового сфагнового торфа Греко-Ушаковского месторождения в экспериментальном МВ-комплексе. Полученные в результате МВ-пиролиза газообразные, жидкие и твердые фракции были охарактеризованы такими методами, как элементный анализ (твердая фракция) и хромато-масс-спектрометрия (жидкая и газообразная фракции). По результатам анализов нами предложены вероятностные пути деструкции основных составляющих торфа. На основании элементного анализа установлено, что при МВ-нагреве торфа процентное содержание углерода увеличивается, по сравнению с исходным сырьем.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке государственных заданий ИПФ РАН на проведение научных исследований по теме № FFUF-2021-0001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорошавин Л.Б., Медведев О.А., Беляков В.А., Михеева Е.В., Руднов В.С., Байтиминова Е.А. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозиты. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013. 256 с.
2. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М. и др. // Теплоэнергетика. 2010. № 11. С. 36–42.
3. Песков Н.Ю., Крапивницкая Т.О., Соболев Д.И., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н. Комплекс для микроволнового пиролиза органических материалов Патент № 2737007 С1 РФ. 2020.

4. Крапивницкая Т.О., Богдашов А.А., Денисенко А.Н. и др. // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 31. № 4.
5. Крапивницкая Т.О., Буланова С.А., Сорокин А.А. и др. // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 2. № 10. С. 339.
6. Баскаков С.А., Лобач А.С., Васильев С.Г. и др. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 46.
7. Kucerík J., Kovár J., Pekar M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 79. № 1. P. 55.
8. Provenzano M.R., Senesi N. // J. Therm. Anal. Calorim. 1999. V. 57. № 2. P. 517.
9. Montecchio D., Francioso O., Carletti P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 83. № 2. P. 393.
10. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии. Казань: УНИПРЕСС, 2000. 52 с.
11. Передерий М.А., Хаджиев С.Н., Цодиков М.В. // Вестник РФФИ. 2011. № 4. С. 54.
12. Fizer M., Sidey V., Milyovich S., Fizera O. // J. Molecular Graphics and Modelling. 2021. V. 102. P. 107800.
13. Kojima Y., Kato Y., Akazawa M. et al. // Biofuel Research Journal. 2015. V. 2. № 4. P. 317.
14. Brebu M., Vasile C. // Chem. Technol. 2010. V. 44. № 3. P. 353.
15. Kojima Y., Kato Y., Akazawa M. et al. // Biofuel Research Journal. 2015. V. 8. P. 317.
16. Mohan D., Pittman J.C.U., Steele P.H. // Energy Fuels. 2006. V. 20. № 3. P. 848.
17. Demirbas A. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. № 2. P. 220.
18. Demirbas A. // Energy Source Part B. 2007. V. 2. № 4. P. 391.
19. Liu C., Lu X., Yu Z. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 1006.