

Проведенные исследования показали влияние НС на фотопроцессы в полупроводниковом полимере РЗНТ в растворе и в твердой пленке. Определены концентрации НС при которых наблюдается рост интенсивности свечения и его падения. Обнаружено влияние НС на скорость рекомбинационных процессов в полупроводниковом полимере.

#### Литература:

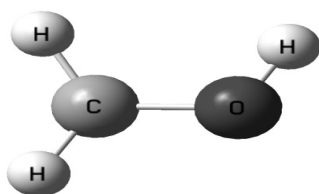
1. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene// Science. – 1992. – Vol. 258(5087). – P.1474–1476.
2. [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
3. Chan K., Wright M., Elumalai N. Uddin A., Pillai S. Plasmonics in organic and perovskite solar cells: optical and electrical effects// Adv. Optical Mater. –2017. – Vol. 5, №.6. –P.1600698(1-19).
4. S. Wuestner, O. Hess Active Optical Metamaterials// Progress in Optics, V.59 P.1, (2014)
5. A. D. Boardman, A. V. Zayats, in Modern Plasmonics, (Eds: A. A. Maradudin, J. R. Sambles, W. L. Barnes), Elsevier, 2014, p. 329.
6. Kukhta A.V., Pochtenny A.E., Misevich A.V. et. al. Optical and electrophysical properties of nanocomposites based on PEDOT: PSS and gold/silver nanoparticles // Phys. Sol. St.. – 2014. – Vol. 56, №4. – P.827–834.
7. Ibrayev N.Kh., Zeinidenov A.K., Serikov T.M. Effect of silver nanoparticles on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cell // Macromolec. Complexes: 16th IUPAC International Sympos, Wroclaw. – 2015. – P. 94.
8. N. Ibrayev, A. Ishchenko, D. Afanasyev, N. Zhumabay, Active laser medium for near-infrared spectral range based on electron-unsymmetrical polymethine dye and silver nanoparticles //Applied Physics B: Lasers and Optics, V.125, P.182, (2019).
9. J. Alimunnisa, K. Ravichandran, K.S. Meena, Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications//Journal of Molecular Liquids. 231, P.281, (2017)
10. Антипин В.А., Хурсан С.Л., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. Фотолюминесценция полиариленфталидов. V. Рекомбинационная люминесценция пленок полиариленфталидов // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 1156-1163.
11. Kahle F.-J., Rudnick A., Bäessler H., Köhler A. How to interpret absorption and fluorescence spectra of charge transfer states in an organic solar cell // Mater.Horiz. – 2018. – I.5. – P. 1-12.

**Кудрявцева Е.В.<sup>1</sup>, Головенко А.С.<sup>2</sup>**, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. Хе-32<sup>1</sup>, студент; группа МХе-52<sup>2</sup>, магистрант  
(Научный руководитель – к.х.н., доцент Пустолайкина И.А.)

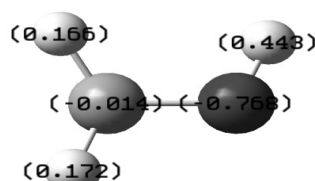
### ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В РАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Теоретические исследования динамики и кинетики процессов переноса протона и атома водорода занимают особое место в химической кинетике [1-5]. Перенос протона или кислотно-основное взаимодействие - вторая по значению после переноса электрона фундаментальная химическая реакция. Механизм кислотно-основного взаимодействия представляет огромный интерес для современной химии. Однако большинство представленных в литературе исследований протолитических процессов выполнено на примере молекулярных или ионных систем. Тогда как квантово-химическое изучение протолитических взаимодействий в радикальных системах позволит выполнить сравнительный анализ полученных расчетных и накопленных ЭПР-спектроскопических данных, а также получить новые сведения о механизме протонного переноса и обмена в парамагнитных системах [6-10].

Целью данной работы являлось первопринципное исследование элементарных актов протолитических реакций оксиметильного радикала с некоторыми протолитами. В качестве объектов исследования послужили межмолекулярные комплексы за счет водородной связи оксиметильного радикала с ионом гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>; муравьиной кислотой НСООН; водой Н<sub>2</sub>О; аммиаком NH<sub>3</sub>. Оксиметильный радикал ·СН<sub>2</sub>ОН [11], который является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению оксирадикалов (Рисунок 1).



а) структура OMP;



б) распределение зарядов в OMP;

Рисунок 1 - Оксиметильный радикал ·CH<sub>2</sub>OH

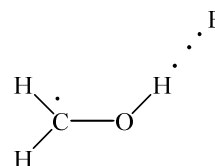
Реакционными партнерами OMP выступили протолиты различной кислотности природы (Таблица 1): ион гидроксония – как самая сильная кислота в водных растворах; муравьиная кислота – как самая сильная из карбоновых кислот; вода – как амфолит, способный проявлять двойственную кислотно-основную природу; аммиак – сильное основание [12]. Предмет исследования – механизм переноса протона в данных системах.

Таблица 1 - Протолиты – реакционные партнеры оксиметильного радикала

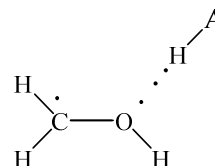
№	Название протолита	Формула протолита	Структура протолита	pK <sub>a</sub>
1	Ион гидроксония	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		-1,7
2	Муравьиная кислота	HCOOH		3,75
3	Вода	H <sub>2</sub> O		7
4	Аммиак	NH <sub>3</sub>		9,24

Исходя из различной кислотности природы модельных объектов, можно предположить, что оксиметильный радикал будет проявлять двойственную протолитическую способность по отношению к ним и образовывать межмолекулярные комплексы за счет водородной связи двух типов:

1) OMP (кислота) + протолит (основание В):



2) OMP (основание) + протолит (кислота HA).

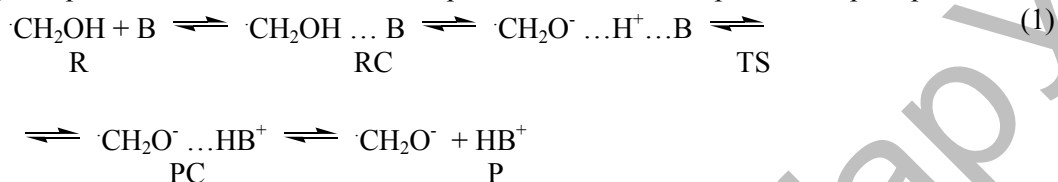


Было выполнено квантово-химическое моделирование комплексов оксиметильного радикала с ионом гидроксония, муравьиной кислотой, водой и аммиаком с полной оптимизацией всех геометрических параметров методом UHF ab initio в базисе 6-31G с учетом сольватации в рамках модели поляризуемого континуума CPCM (Conducting Polarizable Continuum Model; растворитель – вода) с помощью программного комплекса Gaussian-2016 [13-14], которое позволило идентифицировать два типа межмолекулярных комплексов

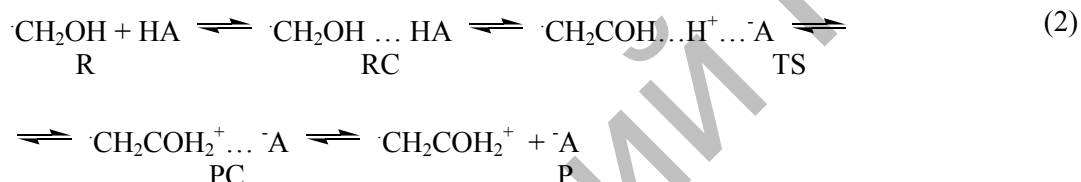
оксиметильного радикала с водой: первый тип комплекса, в котором оксиметильный радикал играет роль кислоты и второй тип комплекса, в котором оксиметильный радикал выполняет основные функции. Для первого типа комплекса показана большая термодинамическая стабильность, большая энергия комплексообразования и меньшая длина водородного мостика. С ионом гидроксония ОМР образует комплекс ионного типа, о чем свидетельствует большая величина комплексообразования (83,33 кДж/моль) и меньшая длина водородного мостика (2,38 Å). Полученные структуры межмолекулярных комплексов оксиметильного радикала с протолитами были использованы для квантово-химического моделирования реакции переноса протона.

Реакцию протонного переноса в приложении к объектам – системе оксиметильный радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  и протолит - в общем виде можно описать с помощью следующих схем:

1) Для первого типа комплексов, в которых оксиметильный радикал играет роль кислоты:



2) Для второго типа комплексов, в которых оксиметильный радикал играет роль основания:



где

R – реагенты,

RC – комплекс реагентов,

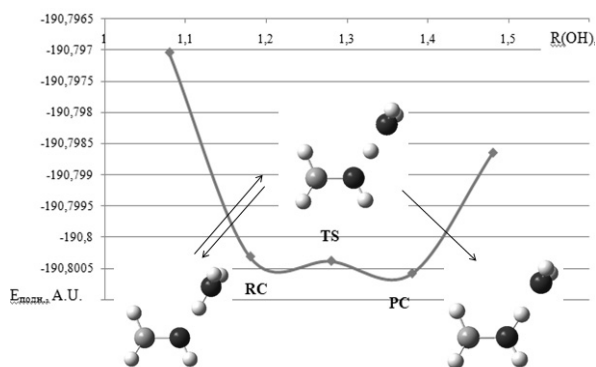
TS – переходное состояние,

PC – комплекс продуктов,

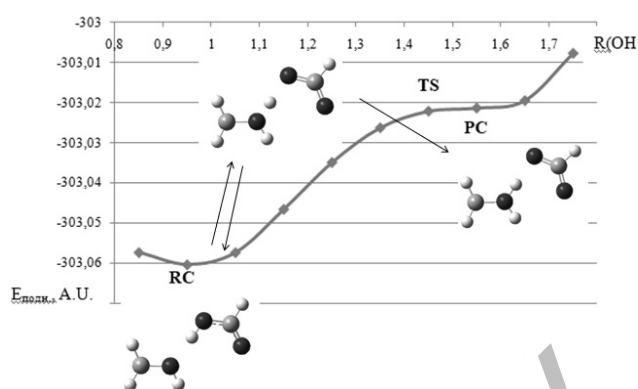
P – продукты.

Как видно из схем, для реакции протонного переноса исходному состоянию системы отвечает молекулярный комплекс за счет водородной связи реагентов (RC), а ионный комплекс за счет водородной связи продуктов PC отвечает конечному состоянию системы. При этом в зависимости от типа образующегося межмолекулярного комплекса реагентов (по кислотному или основному типу ОМР) в качестве продукта реакции протонного переноса образуется либо анион-радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{O}^-$  (кислотный тип), либо катион-радикал  $\cdot\text{CH}_2\text{COH}_2^+$  (основной тип).

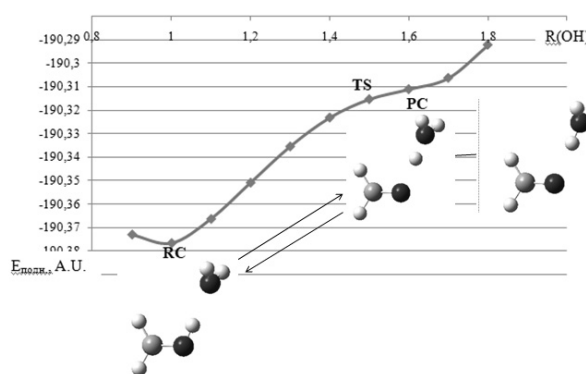
Было выполнено квантово-химическое моделирование реакции переноса протона в системе оксиметильный радикал – протолит методом *ab initio* UHF в базе 6-31G расчетов с учетом влияния растворителя в рамках макроскопической модели поляризуемого континуума СРСМ (растворитель – вода) с помощью программы Gaussian-2016. Для данных пяти протолитических систем получены структуры реакционных комплексов, оценены равновесная длина водородного мостика R(AH...B) и энергия комплексообразования  $E_{\text{компл.}}$ ; построены профили поверхности потенциальной энергии; идентифицированы структуры исходных комплексов, переходного состояния, комплекса продуктов реакции; оценена энергия активации  $E_{\text{акт}}$  (Рисунок 2, Таблица 2).



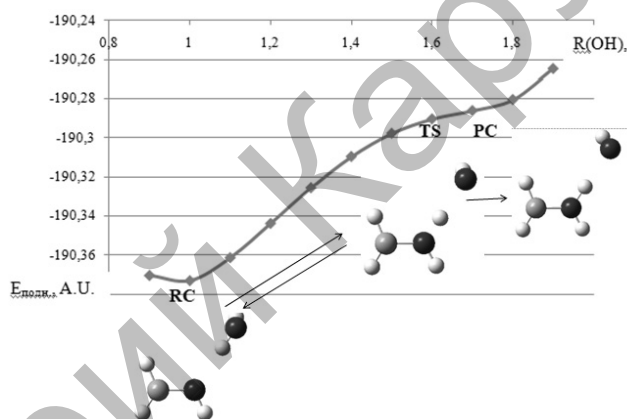
а) OMP (основание) – ион гидроксония;



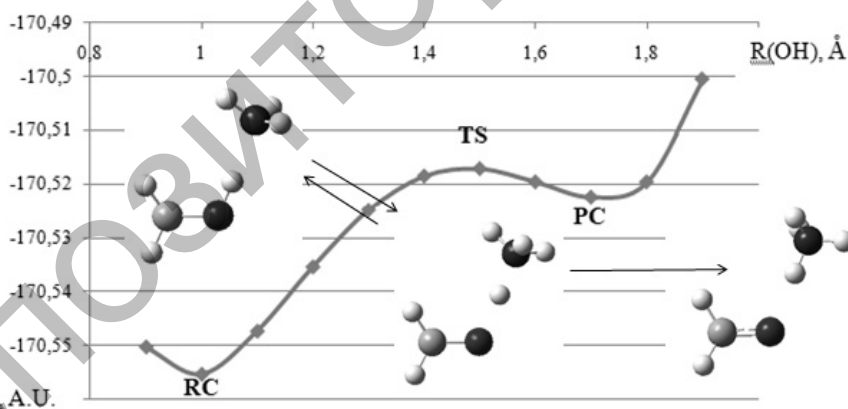
б) OMP (основание) – муравьиная кислота;



в) OMP (кислота) – вода;



г) OMP (основание) – вода;



д) OMP (кислота) – аммиак;

Рисунок 2 - Графики зависимости полной энергии системы от длины связи R(OH). Метод расчета – UHF 6-31G CPCM (растворитель – вода)

Таблица 2 - Геометрические и энергетические характеристики исследуемых протолитических систем

№	Комплекс	R(АН...В), Å	$E_{\text{компл.}}$ , кДж/моль	$E_{\text{акт.}}$ , кДж/моль
1	OMP – ион гидроксония	2,38	83,3332	0,52
2	OMP – муравьиная кислота	2,65	35,7557	102,60
3	OMP (кислота) - вода (I тип)	2,71	30,5735	161,18
4	OMP (основание) – вода (II тип)	2,8	21,4393	217,64
5	OMP - аммиак	2,80	35,3370	100,58

Анализ полученных данных показал, что оксиметильный радикал проявляет двойственную протолитическую способность в зависимости от кислотно-основного партнера. При взаимодействии с сильными кислотами, такими как ион гидроксония и муравьиная кислота, оксиметильный радикал выступает акцептором электронов и играет роль основания. При взаимодействии с основаниями, например аммиаком, ОМР является протонодонором и играет роль кислоты. С амфолитом водой ОМР способен выполнять функции и кислоты и основания, при этом в качестве кислоты ОМР с водой образует термодинамически более стабильный комплекс с большей энергией комплексообразования, меньшей длиной водородного мостика.

В целом по работе были сделаны следующие выводы:

- 1) Кинетика реакции переноса протона в исследуемых системах ОМР-протолит сильно зависит от природы второго партнера кислотно-основного взаимодействия;
- 2) При взаимодействии ОМР с сильными протолитами (ион гидроксония, аммиак) наблюдается четкий двухямный профиль поверхности потенциальной энергии реакции протонного переноса в данной системе. Образующийся ионный комплекс продуктов реакции является термодинамически достаточно стабильным, что позволяет его фиксировать экспериментально ЭПР-спектроскопически;
- 3) При взаимодействии ОМР со слабыми кислотно-основными партнерами наблюдается сглаженный профиль поверхности потенциальной энергии реакции переноса протона в данной системе. Образующийся комплекс продуктов кислотно-основного взаимодействия в таких системах является нестабильным и зафиксировать экспериментально его не удается;
- 4) Энергия активации реакции переноса протона в системе ОМР – протолит также зависит от силы кислотно-основного партнера. Чем сильнее партнер протолитического взаимодействия, тем прочней образующийся предреакционный комплекс и короче водородный мостик в нем, больше энергия комплексообразования и меньше энергия активации.

Таким образом, согласно полученным расчетным данным, протонный перенос в системах оксиметильного радикала легче всего происходит с сильными кислотно-основными партнерами, здесь же его будет проще всего зафиксировать экспериментально.

Литература:

1. Scheiner S. Theoretical-studies of proton transfers // Accounts of chemical research, 1985. – 18, 6. – P.174-180.
2. Базилевский М.В., Венер М.В. Теоретические исследования реакций переноса протона и атома водорода в конденсированной фазе // Успехи химии, 2003. – 72 (1). - С.3-39
3. Кузнецов А.М., Ульstrup Е. SN2-модель переноса протона в системах с водородными связями // Электрохимия, 2004. – Т.40, №10. - С.1161-1171.
4. Исаев А.Н. К вопросу о переносе протона водородной связи // Журнал физической химии, 2012. - Т.86, №1. - С.75-91.
5. Cukier R.I., Zhu J.J. Simulation of excited state proton transfer reaction kinetics // Journal of chemical physics, 1999. – 110, 19. – P.9587-9597.
6. Lund A., Shiotani M., Shimada S. Principles and Applications of ESR Spectroscopy. – Springer, 2011. - 461 p.
7. Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы: Электронное строение, реакционная способность и применение. - М.: Химия, 1973. - 408 с.
8. Стрюков В. Б. Стабильные радикалы в химической физике. - М.: Знание, 1971. – 48с.
9. Нонхибел Д., Теддер Дж., Уолтон Дж. Радикалы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. –266 с.
10. Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Пулин В. Ф. Органические парамагнетики. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000. - 338с.
11. Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH<sub>2</sub>OH as studied by ESR// Mol. Phys. -1965. - Vol. 9. - P. 149-153.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. – 1989. - 446с.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 16, Revision B.01. – Wallingford: Gaussian Inc., 2016. <http://gaussian.com>
14. Dennington R., Keith T., & Millam J. GaussView, Version 6. - Semicem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016. <http://gaussian.com>