

скорость, что позволило снимать около 40 сканирований на каждом семени при прохождении сквозь пучок света БИК-области. В дальнейшем общее количество сканов, собранных с каждого семени, усреднялось программным обеспечением в один спектр. Семена размещали вручную на конвейерной ленте. Все образцы сканировали дважды. Для первого повторения семена были ориентированы таким образом, что кончик семени сначала попал в свет БИК. В обоих повторениях сторона семян была случайной.

После получения оптических данных была построена модель регрессии с помощью программы *Brimgrose, Seedm.exe*. Полученные спектральные данные олеиновой кислоты были подтверждены программой *Unscrambler*. Также построены калибровочные модели с использованием метода наименьших квадратов. Получены уравнения регрессии олеиновой кислоты, точность определения которой составляет не менее 94 %.

Отметим, что разница в содержании жира между различными высокоолеиновыми сортами подсолнечника отвечает за относительную интенсивность наблюдаемых липидных полос. Они являются важным условием оценки состава жирных кислот при анализе БИК-спектров семян.

Например, БИК-спектры сорта *Ryabota*, которые имеют низкое количество линоленовой и большое количество олеиновой кислоты, показали максимум при 5793 см^{-1} . В сорте *Wargioэта* полоса пропорционально уменьшалась с увеличением соотношения между линоленовой и олеиновой кислотами. Спектры сорта *Olympia* имеют значительный максимум при 5828 см^{-1} , поэтому соотношение между интенсивностью двух полос определяет разницу относительных количеств основных полиненасыщенных жирных кислот в подсолнечном масле.

Таким образом, по сравнению с другими спектроскопическими методами, БИК-спектроскопия имеет преимущество в том, что она способна устанавливать в семенах подсолнечника состав жирных кислот.

УДК 535.372;535.34

Арабей С.М., доктор физико-математических наук, доцент,

Кожич Д.Т., кандидат химических наук, доцент,

Слонская С.В., кандидат химических наук, доцент, Бондаренко И.Д.

Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

СОЛЬВАТОХРОМИЯ ОКТАБУТОКСИЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА

Введение. Фталоцианины (Фц) и их производные имеют структуру, содержащую расширенную π -сопряженную систему, которая формирует их электронные свойства. Благодаря уникальным физико-химическим и спектральным свойствам, Фц обладают разнообразием практических применений – от промышленных (катализаторы, фотопроводники, компоненты солнечных элементов, светоизлучающие диоды) до биомедицинских (биохимические сенсоры, биоизображения, фотодинамическая терапия) [1]. Однако текущее состояние и будущие перспективы использования Фц сталкиваются с проблемой низкой растворимости фталоцианинового кольца в большинстве органических растворителей. Одним из путей увеличения растворимости Фц является присоединение объемных или цепочечных заместителей в α - и/или β -положения аннелированных бензольных колец. Примером таких заместителей могут служить периферийные алкокси-группы. В настоящей работе исследован замещенный фталоцианин с восемью алкильными цепочками, присоединенными в α -положения конденсированных бензольных колец через оксиметиленовую группу – свободное основание 1,4,8,11,15,18,22,25-окта(*n*-бутокси)фталоцианина ((OBU)₈H₂Фц). Синтез (OBU)₈H₂Фц подробно описан в [2], где также установлено заметное смещение его длинноволновой полосы поглощения в красную область спектра. Целью настоящей работы

является исследование влияния сольватирующей способности растворителей (полярности) на изменение спектра поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$, т.е. исследование его сольватохромии.

Объекты исследования и методика эксперимента. $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$ был приобретен компании Aldrich Chemical Company и использован без дальнейшей очистки. Структурная формула $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$ приведена на рисунке 1. Используемые растворители подвергались очистке путем их перегонки. Сольватохромные свойства исследованы путем сравнения электронных спектров поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$ в различных растворителях. Измерения спектров поглощения проведены на спектрофотометре РВ 2201В (ЗАО «Солар», Беларусь) при комнатной температуре.

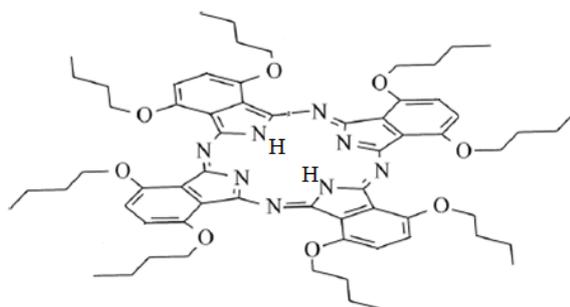


Рисунок 1. Структурная формула $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$

Результаты и их обсуждение. Как показал эксперимент, присоединение восьми бutoкси-групп в α -положения бензольных колец фталоцианина сильно увеличивает растворимость $\text{H}_2\text{Fc}(\text{OBu})_8$ в используемых растворителях, включая диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), хлороформ, этанол, толуол, бензол, *n*-декан и *n*-гептан. Кроме хорошей растворимости, бutoкси-группы, расположенные ближе к точкам аннелирования бензольных колец с гетероциклическими (пиррольными) кольцами, являются причиной большого спектрального красного смещения полос поглощения (на ~ 70 нм) по сравнению с незамещенным фталоцианином. Согласно квантово-химическим расчетам [3], наблюдаемый bathochromный сдвиг обусловлен электрон-донорными свойствами атомов кислорода, химически связанных с углеродами в α -положении, приводящие к уменьшению энергетического интервала HOMO-LUMO (интервала $S_0 - S_1$) вследствие стабилизации этих орбиталей.

На рисунке 2 показаны спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$ в некоторых растворителях. Спектры состоят из интенсивных *Q*-полос в области 710–780 нм с колебательной прогрессией в коротковолновой от них области. В УФ диапазоне около 300–350 нм расположена *B*-полоса, называемая полосой Core. Слабые и широкие полосы поглощения в интервале 400–500 нм, характерные для фталоцианинов с кислородсодержащими заместителями, относятся к переходам с участием неподеленной пары электронов атома кислорода $n(\text{O})-\pi^*$ [4].

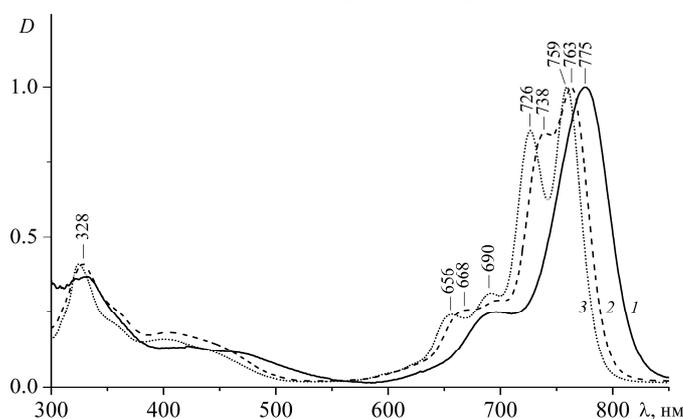


Рисунок 2. Спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Fc}$ в ДМСО (1), толуоле (2) и *n*-гептане (3) при 300 К.

Секция 4: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Как и все безметалльные фталоцианины, $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ имеет D_{2h} симметрию сопряженной системы, что приводит к снятию вырождения самого низкоэнергетического синглетного состояния (Q -полосы). В электронном спектре поглощения это проявляется по характерному расщеплению Q -полосы на Q_x - и Q_y -компоненты. Как показал эксперимент, величина энергетического расщепления $\Delta = E_{Q_y} - E_{Q_x}$ уменьшается по мере смещения Q_x -полосы в красную область. Так, Q -полоса в ДМСО с максимумом при 775 нм (рисунок 2, кривая 1) не проявляет видимого расщепления на компоненты, что может быть связано с небольшой величиной $\Delta_{\text{ДМСО}}$, т.е. с существенным перекрытием Q_x - и Q_y -полос (аналогичная ситуация имеет место и для ДМФА). В других растворителях (этанол, хлороформ, толуол, бензол, *n*-декан, *n*-гептан) $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ имеет две спектрально разрешенные (в разной степени) интенсивные Q_x - и Q_y -компоненты. Например, для этанола $\Delta_{\text{этанол}} \approx 350 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{Q_x}^{\text{этанол}} \approx 766 \text{ нм}$), которое увеличивается в исследованном ряду растворителей и достигает для *n*-гептана (рисунок 2, кривая 3) величины $\Delta_{n\text{-гептан}} \approx 600 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{Q_x}^{n\text{-гептан}} \approx 759 \text{ нм}$).

Отсутствие в литературе сведений о влиянии природы растворителя на поглощение $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ стимулировало исследование сольватохромии с использованием выбранных растворителей. Основным фактором, который может воздействовать на основное состояние электронных спектров поглощения, является мгновенная поляризация, которая индуцируется в растворителе дипольным переходом во Фц, что может быть интерпретировано как функция красного сдвига Q -полосы от показателя преломления растворителя.

На рисунке 3 изображены зависимости частоты Q_x -полосы поглощения как функции $(n^2-1)/(2n^2+1)$, где n -показатель преломления растворителя. Положение Q_x -полос в этих растворителях показывает две линейные зависимости от этой функции, позволяя предположить, что сдвиги вызваны сольватацией, а не эффектом лигандирования.

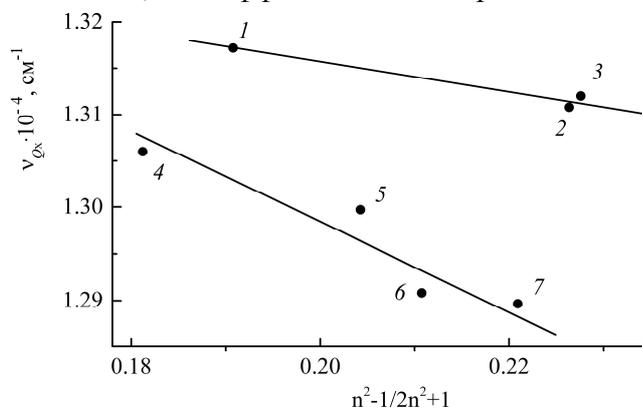


Рисунок 3. Зависимость частоты Q_x -полосы $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ в чистых растворителях от $(n^2-1)/(2n^2+1)$

n-гептан (1), толуол (2), бензол (3), этанол (4), ДМФА (5), хлороформ (6) и ДМСО (7).

Линии представляют собой регрессию наименьших квадратов через точки

Вывод о значительной роли сольватации на положение спектральных полос подтверждается и тем, что нет корреляции между координационной силой растворителей и красным смещением, т.е. координация растворителей не играет существенной роли в этом процессе.

Выводы. Детально изучено влияние окружающей среды (типа растворителей) на спектральные свойства молекул $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ в основном состоянии. Установлена корреляция между энергией Q_x -полосы и энергетическим расщеплением Q_x - и Q_y -компонент — чем ниже энергия, тем меньше расщепление. С практической точки зрения $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$ может быть использован как краситель, имеющий высокий коэффициент экстинкции Q -полосы в области примыкающей к ближнему ИК диапазону.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ №Ф21МС-017.

Список использованной литературы

1. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., Eds. Phthalocyanines: Properties and Applications; VCH: New York, 1989–1996; Vol. 1–4.
2. Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: Dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared / M.J. Cook [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1988. – P. 2453–2458.
3. Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption beyond 1000 nm / T. Furuyama [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol.136, No.2. – P. 765–776.
4. Kobayashi, N. Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines / N. Kobayashi, A.B.P. Lever // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol.109, No. 24. – P. 7433–7441.

УДК 535.372;535.34

**Арабей С.М.¹, доктор физико-математических наук, доцент,
Станишевский И.В.¹, кандидат физико-математических наук, доцент,
Павич Т.А.², кандидат химических наук**

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

²Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, г. Минск

**ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРАСНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ,
ОКРАШЕННЫЕ ФЕНИЛТИОЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ**

Введение. Фталоцианины (Фц) как синтетические светостойкие органические красители, обладающие высокой термической, химической и фотохимической стабильностью, широко используются во многих современных практических и технологических приложениях, таких как медицина, сельское хозяйство, электроника, солнечная энергетика, нелинейная оптика и др. [1]. Расширение практических применений Фц во многом зависит от их растворимости, увеличение которой обеспечивают периферийные заместители в структуре молекул. Одним из таких соединений является алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного Фц: тетра(3-фенилтио)фталоцианин алюминия гидроксид (3-(ФенS)₄-ФцAlOH). В работе [2] обсуждается возможность использования этого красителя в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Кроме того, он перспективен для флуоресцентной диагностики злокачественных новообразований [3]. Для многих практических применений предпочтение имеют твердотельные материалы, допированные мономерными формами металлофталоцианинов. Это стимулирует изучение структуры и спектральных свойств систем “молекула красителя – окружающая среда”, т.е. исследование новых материалов, способных сохранять мономерную форму примеси. В настоящей работе исследованы особенности внедрения молекул 3-(ФенS)₄-ФцAlOH в мономерной форме в органические полимерные пленки и объемные твердотельные силикатные матрицы.

Объекты исследования и методика эксперимента. 3-(ФенS)₄-ФцAlOH был приобретен у компании Aldrich Chemical Company и использован без дальнейшей очистки. В качестве органического полимера использован поливинилбутираль (ПВБ). Образцы ПВБ в виде тонких оптически прозрачных пленок, окрашенных Фц, изготовлены методом полива из этанольного раствора полимера на стеклянную подложку. Объемные неорганические (на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС)) гель-матрицы синтезированы золь-гель методом, описанным в [4]. Активация силикатных матриц осуществлялась двумя методами – методом прямого золь-гель синтеза из реакционного раствора, содержащего молекулы 3-(ФенS)₄-ФцAlOH и методом