

2. Корнеева, В.К. Методика экспресс-теста определения плотности моторного масла в полевых условиях / В.К. Корнеева, В.М. Капцевич, И.В. Закревский // Перспективы развития технического сервиса в агропромышленном комплексе: сб. материалов Всерос. (Нац.) науч.-практ. конф. с междунар. участием, посв. 60-летию создания кафедры технического сервиса (ремонта машин и технологии конструкционных материалов). Чебоксары, 26 января 2024 года. – Чебоксары: ФГБОУ ВО Чувашский ГАУ, 2024. – С. 146-150.
3. Корнеева, В.К. Определение вязкости моторного масла в условиях АПК / В.К. Корнеева [и др.]. // Аграрное образование и наука для агропромышленного комплекса: материалы республиканской научно-практической конференции. Белорусская агропромышленная неделя БЕЛАГРО-2022 / редкол.: В.А. Самсонович (гл. ред.) [и др.]. – Горки: БГСХА, 2022. – С. 119-124.
4. Корнеева, В.К. Универсальный электротигель для проведения экспресс-контроля показателей качества моторных масел в условиях предприятий АПК / В.К. Корнеева [и др.]. // Агропанорама. – 2023. – № 2. – С. 31-37.
5. Masters, K.J. Lubricating Oil Analysis – what is it all about? / K.J. Masters // Transactions of The Institution of Diesel and Gas Turbine Engineers. – Publication 489. – December 1995.
6. Standard Test Method for Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale): ASTM D1500-12 (2017). – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017. – 5 p.
7. Корнеева, В.К. Экспресс-метод определения содержания сажи в моторном масле / В.К. Корнеева [и др.]. // Актуальные вопросы научно-технологического развития агропромышленного комплекса: Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) (г. Махачкала, 27 апреля 2023 г.). – Махачкала: ФГБНУ «ФАНЦ РД» – С. 552-556.
8. Корнеева, В.К. Мембранная фильтрация – эффективный метод оценки наличия механических примесей в моторном масле работающего ДВС / В.К. Корнеева [и др.]. // Агропанорама. – 2024. – № 4 (164). – С. 20-26.

УДК 535.37

**ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
КРАСИТЕЛЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ
В СИЛИКАТНОМ НАНОРЕАКТОРЕ**

Слонская С.В., к.х.н., доцент, **Круплевич В.Ч.**, **Арабей С.М.**, д.ф.-м.н., доцент
Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

Возрастающий интерес к исследованию влияния структурных факторов на спектральные свойства фталоцианинов (Фц) обусловлен разнообразным практическим применением этих соединений. В настоящее время их область применений распространяется на оптику, органическую электронику и фотонику, медицину, упоминается использование Фц в виде сенсоров, красок и пигментов [1, 2]. Такое разнообразие и специфика возможных применений обусловлено прежде всего сочетанием ценных фотофизических характеристик и высокой термо- и химической устойчивостью, а также возможностью изменения их свойств путем структурной модификации фталоцианинового кольца. Цель настоящей работы – исследование возможности внедрения золь-гель методом мономерных молекул производных Фц (свободного основания октабутоксифталоцианина $(\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц})$, структурная формула на вставке рисунка 1) в объемные твердотельные силикатные матрицы.

$\text{O}(\text{Bu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ и тетраэтоксисилан (ТЭОС) приобретены у компании Aldrich Chemical и использованы без дополнительной очистки. Применяемая методика золь-гель синтеза подробно описана в [3]. Спектральные измерения проведены при температуре 298 К на спектрофотометре РВ 2201 В (Солар, Беларусь) и спектрофлуориметре СМ 2203 (Солар, Беларусь).

Рисунок 1 показывает, насколько существенно трансформируется спектр поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ при переходе от раствора в диметилформамиде (ДМФА) (кривая 1) к силикатной ТЭОС гель-матрице (кривые 2-4). В ДМФА спектр имеет интенсивную длинноволновую Q -полосу поглощения при 770 нм, тогда как в силикатной матрице в этой области проявляются две слабые полосы при 748 и 828 нм, соотношение интенсивностей которых изменяется по мере сушки матрицы. На начальном этапе сушки (например, после 2 суток (кривая 2)) преобладает спектральная форма с полосой при 828 нм, которая постепенно переходит в форму с полосой при 748 нм (кривая 4). Важно отметить, что эти спектральные формы взаимосвязаны, что подтверждается наличием изобестической точки при ~ 767 нм. Параллельно с такой трансформацией спектра имеет место существенное увеличение поглощения в области полосы Сор (даже в темновых условиях) со временем сушки ТЭОС гель-матрицы.

Подобные спектральные изменения наблюдались в работе [4] для замещенного Al-фталоцианина, внедренного в нанопористую силикатную гель-матрицу, где эволюция примесных центров и электронных спектров связывается с взаимодействием примеси с поверхностью нанопор неорганического каркаса при переходе от золя к высушенному ксерогелю (силикатная матрица в данном случае выполняет роль твердотельного нанореактора).

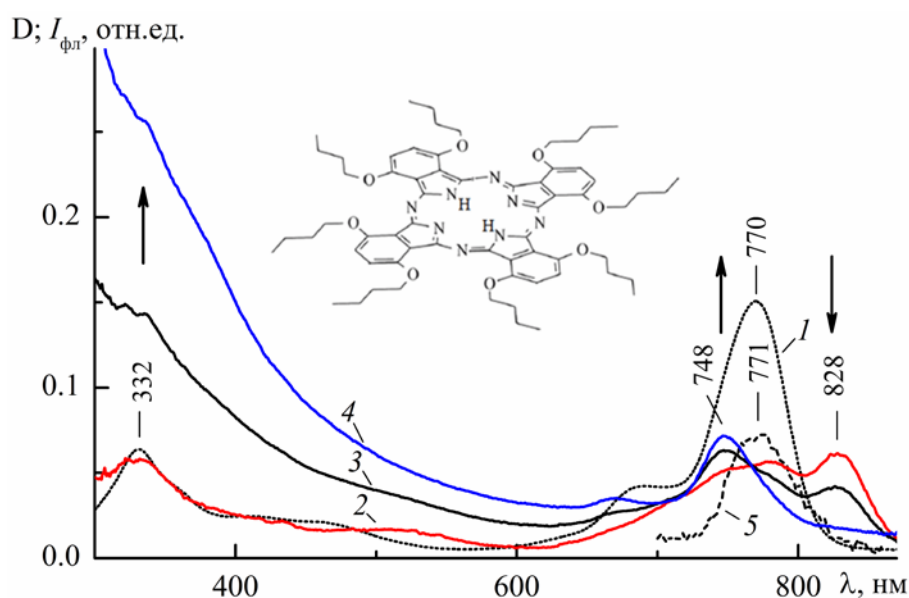


Рисунок 1 – Спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ в ДМФА (1) и в ТЭОС гель-матрице после 2 (2), 14 (3) и 40 (4) суток сушки ксерогеля, спектр флуоресценции (5) ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 20$ нм) в ТЭОС после 40 суток сушки при 298 К. На вставке – структурная формула $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$.

Какова природа полос поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ наблюдаемых в ТЭОС гель-матрице? Что касается области полосы Сор , то, вероятнее всего, здесь проявляются полосы поглощения продуктов деструкции $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ в нанопорах гель-матрицы. Распад молекулы фталоцианина в данных условиях может произойти за счет взаимодействия с радикалами, образуемые в нанопорах как в темновых условиях, так и при световом воздействии. Возможно деструктивное взаимодействие свободного основания фталоцианина с активными силанольными и/или силоксановыми поверхностными группами пор ксерогеля. После 40 суток сушки матрицы существенная доля молекул $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Фц}$ находится в мономерной форме с полосой поглощения при 748 нм. Подтверждением мономерной формы является флуоресценция с максимумом при 771 нм, наблюдаемая при возбуждении в области полосы Сор (рисунок 1, кривая 5).

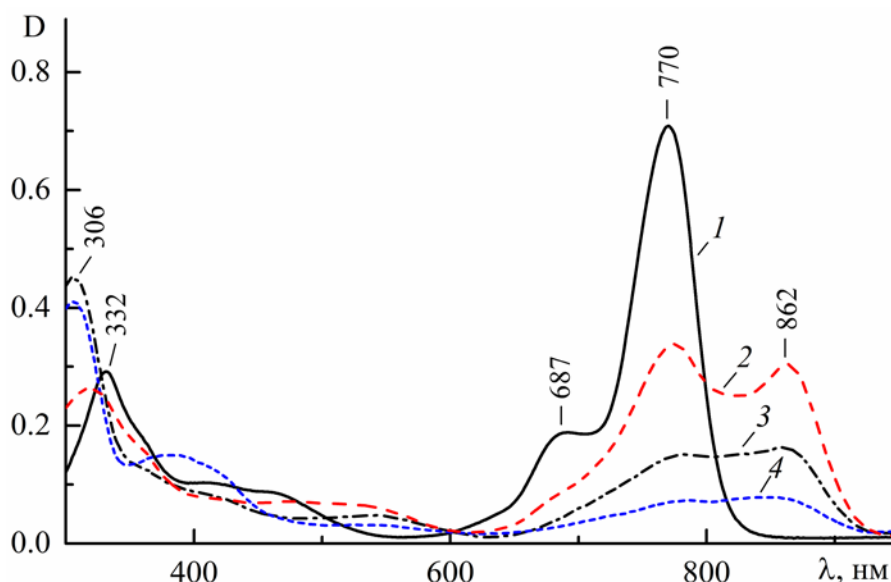


Рисунок 2 – Спектры поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ при 298 К в свежеприготовленном растворе ДМФА (1); в свежеприготовленном растворе – 3 мл ДМФА + 10 мкл HNO_3 (2); в свежеприготовленном растворе – 3 мл ДМФА + 20 мкл HNO_3 (3) и после 1 часа его хранения в темноте (4)

Природу спектральной формы с длинноволновой полосой при 828 нм однозначно определить не удалось. Предположительно это может быть или протонированная форма (взаимодействие центральных и мостиковых атомов азота с поверхностными ОН-группами). Для проверки выдвинутого предположения выполнены эксперименты по влиянию добавки азотной кислоты (HNO_3) на спектр поглощения $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ в ДМФА (рисунок 2). Видно, что по мере увеличения концентрации кислоты полоса поглощения мономерной формы $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ уменьшается, а появляется новая (новая спектральная форма) при 862 нм (кривые 2 и 3). Установлено, что длинноволновая форма претерпевает деструкцию с течением времени (в том числе и в темноте (кривая 4)) с образованием продуктов с коротковолновой полосой при 306 нм. Выполненный эксперимент свидетельствует, что при данных условиях образуется протонированная, предположительно по азотным мостикам, форма $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$. Это является косвенным подтверждением того, что в ТЭОС гель-матрице $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ формирует протонированную форму, которая претерпевает деструкции в нанопорах ксерогеля.

Поскольку химические превращения реализуются произвольно в полостях наноразмерного масштаба, то они играют роль нанореакторов, где формируются качественно новые состояния примесных молекул. Образование мономерной, флуоресцирующей формы молекул $(\text{OBu})_8\text{H}_2\text{Pc}$ в ТЭОС гель-матрице открывает перспективу практического использования этого материала.

Литература

1. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices / D. Wöhrle [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2012. – Vol.5, No.3. – P.191–202.
2. The Porphyrin Handbook. Volume 19. Applications of Phthalocyanines. (Editors: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, 2003.
3. Павич, Т.А. Влияние межмолекулярных взаимодействий и аксиальных лигандов на спектры поглощения металлофталоцианинов в твердотельных матрицах / Т.А. Павич, С.М. Арабей, К.Н.Соловьев // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2018. – Т.85, №1. – С. 5–13.
4. Эволюция примесных центров и электронных спектров Al-фталоцианина в силикатном нанореакторе / С.М. Арабей [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2023. – Т.97, №6. – С.843-849.